



열경화 몰딩과 반응소결을 이용한 세라믹스 실형상 제조기술 개발

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “열경화 몰딩과 반응소결을 이용한 세라믹스 실형상 제조기술 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2002. 10. 14.

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

주관연구책임자 : 이 해 원

연 구 원 : 김 공 호

박 종 구

김 상 우

이 종 호

안 재 평

김 주 선

전 형 우

윤 복 규

임 건 자

신 현 익

이 동 석

남 호 성

김 소 나

박 민 진

여 백

보고서 초록

과제관리번호	M1-0001-00-0039	해당단계 연구기간	00.6.14-02.6.13 (2년)	단계 구분	1/2
연구사업명	중 사업명	국가지정연구실 사업			
	세부 사업명				
연구과제명	중 과제명				
	세부 과제명	열경화 몰딩과 반응소결을 이용한 세라믹스 실형상 제조기술 개발			
연구책임자	이 해 원	해당단계 참여연구원 수	총: 17명 내부: 7명 외부: 10명	해당단계 연구비	정부: 676,869천원 기업: 0천원 계: 676,869천원
연구기관명및 소속부서명	한국과학기술연구원 나노재료연구센터		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요 약				보고서 면수	190
<p>열경화 몰딩공정과 반응소결공정을 결합하여 대형 복잡형상 세라믹스 부품의 경제적 실형상 제조기술 개발의 실현을 목표로 연구하였다. 실형상 성형기술은 성형, 탈지, 탄화 공정 전반에 걸쳐 수축을 최소화 하여 이른바 무수축 성형기술을 확보하는데 연구의 주안점을 두었다. 개발된 기술은 다성분계 분말에 의한 충전구조 극대화를 위하여 성분간 분리현상이 극소화될 수 있는 액상응결공정에 의한 과립제조기술, 액상응결 과립을 이용하여 과립 컴프레션 몰딩과 과립 트랜스퍼 몰딩 기술 등을 이용하여 성형체의 광범위 균일 미세조직 및 무편석을 달성할 수 있었다. 최종적으로 이러한 상기 기술적 혁신을 종합하여 3가지 단계별 시제품을 제작하였으며 제조된 시제품은 완전한 반응소결 탄화규소로 이루어진 4인치급 반도체 열처리용 웨이퍼 캐리어이며 앞에서 기술한 혁신적인 기술의 도입으로 인해 경제성 및 양산성이 우수하고 물성은 보고된 기존의 퀴츠 계열은 물론 탄화규소로 코팅된 탄소계열의 제품을 상회하였다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	입자충진, 열경화 몰딩, 탄화규소, (반응)소결, 웨이퍼 캐리어			
	영 어	particle packing, thermoset molding, silicon carbide, reaction sintering, wafer carrier			

여 백

요 약 문

I. 제 목

열경화 몰딩과 반응소결을 이용한 세라믹 실형상 제조기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

연구개발의 목적

본 연구에서는 열경화 몰딩공정과 반응소결공정을 이용한 대형 복잡형상 세라믹스 부품의 경제적 실형상 제조기술 개발을 목적으로 한다. 최종적으로 반도체 공정용 반응소결 탄화규소 웨이퍼 캐리어를 제작하고 이에 필요한 실형상 성형, 반응 집합, 반응 소결 등 웨이퍼 캐리어 제작에 필요한 전공정의 개발과 이에 필요한 핵심기술을 보유하도록 한다.

연구개발의 필요성

반도체 산업의 대량생산 및 고집적화에 따라 실리콘 웨이퍼의 크기는 대형화 하고 있으며 열처리 온도도 점차 높아지고 있다. 이로 인해 대형 웨이퍼의 열처리 공정에 필요한 치구의 소재 대체와 대형화 요구에 대응해야 할 필요가 있다. 따라서 고강도이며 고온 특성이 우수한 반응소결 탄화규소 재질의 치구 제작에 필요한 핵심기술 개발이 절실하다. 또한 이러한 형상이 복잡하고 그 크기가 큰 세라믹 부품제조의 경우 기술도입이 매우 어렵고, 제조에 필요한 장치비용 또한 막대하여 향후 대형 복잡형상 세라믹 부품 시장의 대외 의존도가 심화될 가능성이 높다. 본 연구는 경제성과 양산성을 고려한 원천기술을 보유함으로써 차세대 반도체 공정 치구 수요에 부응하는 핵심기술 및 시제품 개발 연구이다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 반도체 공정용 웨이퍼 캐리어 시제품 개발에 필요한 전공정의 핵심기술 개발 및 이를 이용한 시제품 개발을 내용으로 한다. 따라서 아래와 같은 핵심 기술을 순차적으로 개발하고 종합적으로 조합하는 형태로 이루어 졌다.

실형상 성형기술

각 공정단계에서 충분한 취급강도를 유지하기 위해 탄화규소 골격구조에 thermoset molding 기술을 결합하여 강도가 높고 가공성이 우수한 성형체를 제조한다. 다성분계 탄화규소 분말을 충전하고 반응소결을 최대화하는 조성을 선택함으로써 잔류실리콘을 최소화 하도록 하며, 성형중 수축을 최소화 하여 실형상 성형을 달성한다. 이를 위하여 컴프레션 몰딩, 트랜스퍼 몰딩, 원심성형, 분말 과립화 등 다양한 성형 기법을 시도한다.

반응 접합 기술

복잡형상의 반응소결체를 제조하기 위한 방법으로 반응접합기술을 개발한다. 모양의 강도에 필적하는 접합강도를 구현하며, 각 공정단계 즉 성형체, 탄화체, 소결체 등을 접합할수 있도록 하여 접합공정의 자유도를 최대한 확보하도록 한다.

반응 소결기술

충전밀도가 높은 성형체의 반응소결에서 예상되는 불완전한 반응소결현상을 해결하도록 한다. 모양이 복잡하고 크기가 큰 반응소결체를 제조하는 경우 액상 실리콘을 외부로부터 균일하게 공급하는 기술을 개발한다.

Ⅳ. 연구개발결과

실형상 성형 기술: 열경화 몰딩 공정 개발

- 분말 트랜스퍼 몰딩 공정 개발: 성형성이 높은 최대 고상함량값을 확보
- 분말 컴프레션 몰딩 공정 개발: 다성분계 사용, 70%이상 충전밀도 달성
- 액상응결과립 제조기술 개발: 다성분계 균일 혼합 과립 제조
- 과립 컴프레션 몰딩 공정개발: 다성분계 균일 성형미세조직 달성
- 과립 트랜스퍼 몰딩공정 개발: 편석 및 입자-수지분리 제거
- 무수축 성형공정 개발: 충전밀도향상, 균일혼합을 통한 수축을 제어

반응소결 접합 공정 개발

- 열경화에 의한 접합으로 상온강도 우수: 40 MPa 이상
- 우수한 접합강도 달성: 350 MPa 이상
- 소결체/소결체 접합공정 개발
- 탄화체/탄화체 접합공정 개발
- 성형체/성형체 접합공정 개발

반응 소결 공정 개발

- 균일혼합에 의한 충전밀도 증가 및 실리콘의 균일용침 달성, 기공율 <1%
- 반응소결체의 물성향상: 소결 수축율~0%, 상온강도 최대 500MPa.

웨이퍼 캐리어 시제품 제조

- 실리콘 케이저 구조를 이용한 선택적 용침기술 개발
- 추가 탄소첨가에 의한 잔류 탄소량 증가
- 복잡형상 대형기물 반응소결기술 개발

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발된 열경화 몰딩기술, 액상응결 과립 제조 기술, 무편석 원심성형기술, 무가공 반응소결 기술 등은 단독 혹은 조합된 형태로 벌크 형태의 세라믹스 제조에 광범위하게 응용될 수 있다. 예로 다공성 열처리 기판, 고체전해질 연료전지용 기판, 방탄용 세라믹 대형 판재, 반응소결 탄화규소 발열체, CVD용 탄화규소 배플 제조 등에 바로 적용할 수 있다.

또한 최근 주목받고 있는 나노재료의 성형밀도를 획기적으로 개선시킬 수 있어 나노소재의 성형-소결에 핵심기술로서의 활용성이 클 것이다.

한편, 1단계에서 이루어진 연구는 성형 및 반응소결의 독창적이고 핵심적인 기술에 해당하므로 반응소결 알루미늄계에서도 적용할 수 있는 2단계 연구의 기반기술 역할을 할 수 있다.

여 백

SUMMARY

I. Title

Development of Economical Net-Shaped Technology of Ceramic Component with Complex Shapes

II. Object and Initiatives

Objective

The purpose of the present investigation is to develop a near-net-shape fabrication technology for the ceramic components with large sizes and complex shapes. The key process concept is based on thermoset molding and reaction sintering process in combination, eventually leading to cost-effective production of large ceramic components by near-net-dimension fabrication. An attempt should be made to fabricate a wafer carrier prototype for IC industry to prove the near-net-dimension manufacturing concept with the aforementioned key process technologies. The entire process including near-net shaping, reaction joining, and reaction sintering will be developed and integrated to achieve the near-net-dimension manufacturing level which requires a complete understanding of the individual process.

Initiatives

Despite higher price per component silicon carbide process furniture is rapidly replacing those traditional quartz ware due to ever-growing industry demand for performance enhancement. The market is mostly dominated by the global major suppliers. Considering the extensive capital investment, exclusiveness of the related fabrication technology and expensive maintenance cost, it is very difficult for a domestic industry to jump into the present process furniture market.

The only feasible route to overshadow the aforementioned market conditions is to develop a revolutionary fabrication process which significantly reduce not only initial investment but also production cost itself. This can be achieved only by literally manufacturing in near-net-dimension.

III. Research Strategy and Scope

The present investigation focuses on the development of the key individual process and optimization of entire process for producing silicon carbide wafer carrier. In addition, the near-net-dimension fabrication capability should be demonstrated as a prototype of wafer carrier, which is a strong indication of economical fabrication of large ceramic components.

Near-Net shaping

Thermoset molding technique was adapted for obtaining the sufficient handling strength of green compacts (preform). Ceramic powder preform joined with cured polymer resin was even machinable. The preform composed of multi-modal silicon carbide powders and a wide range of resin composition could provide an opportunity to produce the components with minimum residual silicon and with minimum shrinkage during forming. Compression molding, transfer molding, centrifugal casting, and special granulation technique (liquid condensation process) were attempted to produce the near-net shaped reaction-bonded silicon carbide preform.

Reaction Joining

Reaction joining process was employed for fabricating complex shaped reaction bonded silicon carbide ceramics. Joined interface should have enough strength by controlling critical flaws. And the process defects and mechanical properties of the reaction sintered joints, obtained by joining in green state, carbonized preform, and sintered body, were measured and analyzed in pursuit of optimizing the joining process.

Reaction sintering

High packing density obtained by multimodal packing in a variety of assorted compositions is likely to produce incomplete infiltration and/or reaction. Fine tuning of the packing structure and post treatment of the preform were tried to enhance the reaction sintering uniformity. Especially, the Si uniform feeding technique should be developed to fabricate a large and complex shaped reaction sintered silicon carbide ceramic component, such as wafer carrier.

IV. Results

Near-Net Shaping: Thermoset molding process

- Powder transfer molding: an optimum slurry composition identified in terms of sufficient fluidity and minimum component segregation.
- Powder compression molding: uniform preform with high green density and without component segregation.
- Granulation (Liquid Condensation Process): homogeneous structure of multi-modal powders and multi-component binder system.
- Granular compression molding: homogeneous green microstructure of multi-component system.
- Granular transfer molding: newly developed wet consolidation process to prevent component segregation induced by particle size difference and binder migration.
- Zero shrinkage forming: forming shrinkage was eliminated by constant drying process and rigid particle network formation.

Reaction Joining

- Excellent handling strength by thermoset resin: higher than 40 MPa.
- Excellent joining strength: higher than 350 MPa.
- Develop a joining process between sintered bodies.
- Develop a joining process between carbonized preforms.

- Develop a joining process between green bodies.

Reaction Sintering

- Reduced residual silicon and homogeneous reaction infiltration: less than 1% of porosity.
- Property enhancement: 0% of sintering shrinkage, maximum 500 MPa of flexural strength.

Fabrication of Wafer Carrier Prototype

- Controlled infiltration technique using Preform Contact Feeding method
- Fabrication of a wafer carrier by near-net shaping, reaction sintering and reaction joining in combination.

V. Application of Research Results

The key process technologies developed in the present study, e.g., thermoset molding, granulation process, segregation-free centrifugal casting, and net-shaped reaction sintering, could be applied to a variety of ceramic components, either in individual process or in combination. Immediate market entry can be expected in the field of process furnitures replacing quartz, large-area unit cell for solid oxide fuel cell, advanced ceramic membranes, ceramic armors, furnace furnitures, etc. Regarding nano-ceramic materials processing, the green density will be enormously enhanced by using our developed technique at substantially reduced compaction pressure.

Most of all, the research results developed at the period of phase 1 will be a sound basis for the emergence of another creative and key technology in phase II for the development of large ceramic oxide components for IC industries.

Table of Contents

Chapter 1. Overview of Research Project	21
Section 1. Purpose of Research Project	21
1. Cost Analysis of Large Ceramic Components	21
2. Significance of Near Net Shaping Technology	23
3. Comparison of Existing Forming Technologies	26
4. Technical Significance of the Present Research Project	29
Section 2. Key Technology Analysis	33
1. Near Net Shaping	33
2. Reaction Sintering	35
3. Near Net Shaped Wafer Carrier	36
Section 3. Scope of the Present Research Project	40
Chapter 2. State of the Art Report	43
Section 1. State of the Art Status in Advanced Countries	43
1. Near Net Shaping	43
2. Reaction Sintering	44
Section 2. State of the Art Status in Korea	46
1. Near Net Shaping	46
2. Reaction Sintering	46
Section 3. Technical Significance of the Present Research	47
1. Near Net Shaping	47
2. Reaction Bonded Silicon Carbide	48
3. Near Net Shaped Ceramics	48
Section 4. Perspectives and Opportunities	49

Chapter 3. Research and Development Results	51
Section 1. Powder Transfer Molding	51
1. Parameters	51
2. Experimental	56
3. Results and Discussion	58
4. Summary	64
Section 2. Centrifugal Casting	67
1. Centrifugal Casting	67
2. Experimental	74
3. Results and Discussion	75
4. Summary	86
Section 3. Powder Compression Molding	87
1. Parameters	87
2. Experimental	95
3. Results and Discussion	96
4. Summary	107
Section 4. Granular Compression Molding	109
1. Granular Compression Molding	109
2. Experimental	111
3. Results and Discussion	113
4. Summary	129
Section 5. Granular Transfer Molding	130
1. Granular Transfer Molding	130
2. Experimental	130
3. Results and Discussion	131
4. Summary	137
Section 6. Joining by Reaction-Bonding	138
1. Joining of Silicon Carbides	138

2. Experimental	139
3. Results and Discussion	139
4. Summary	147
Section 7. Prototype (I): Cuboidal Shape Test	148
1. Complex Shaped RBSC	148
2. Experimental	148
3. Results and Discussion	152
4. Summary	161
Section 8. Prototype (II): Miniature Wafer Carrier	165
1. 4"-Wafer Carrier Fabrication	165
2. Results and Discussion	165
3. Summary	166
Section 9. Prototype (III): Wafer Carrier of Intended Size	169
Section 10. Executive Summary	172
Chapter 4. Achievements and Contributions	175
Section 1. Technical Achievements	175
Section 2. Excellent Accomplishments	176
Section 3. Additional Achievement	177
Section 4. Patents and Publications	177
Section 5. Contributions in the Related Fields	178
Chapter 5. Application Plan for Research Results	183
Section 1. Necessities of Phase 2 Research	183
1. Significance of the Phase 2 Research	184
Section 2. Allocation Plan and Technology Transfer	189
1. Application Plan for Commercialization	189
2. Technical Contributions in the Related Fields	190

3. Basic Technology for Phase 2 Research	190
4. Application Feasibility for Next Generation Technology	190
Chapter 6. References	193

목 차

제 1 장. 연구개발과제의 개요	21
제 1 절. 연구개발 목적 및 필요성	21
1. 대형 세라믹 부품의 제조단가 분석	21
2. 실형상 제조기술의 중요성	23
3. 기존 세라믹 분말 성형공정 기술의 상대 비교	26
4. 본 연구개발과제의 기술적 중요성	29
제 2 절. 연구개발과제의 요소기술 분석	33
1. 실형상 성형 기술	33
2. 반응 소결 기술	35
3. 웨이퍼 캐리어 실형상 제조	36
제 3 절. 본 연구개발 목적 및 연구개발 범위	40
제 2 장. 국내외 기술개발 현황	43
제 1 절. 국외 기술 개발 현황	43
1. 실형상 분말성형기술	43
2. 반응 소결 기술	44
제 2 절. 국내 기술개발 현황	46
1. 실형상 성형기술	46
2. 반응 소결 기술	46
제 3 절. 국내외 현황 대비 본 연구개발 결과의 중요성	47
1. 실형상 성형 기술	47
2. 반응소결 탄화규소 기술	48
3. 실형상 제조기술	48

제 4 절. 앞으로의 전망	49
제 3 장. 연구개발수행 내용 및 결과	51
제 1 절. 분말 트랜스퍼 몰딩	51
1. 분말트랜스퍼 몰딩에서의 제어인자	51
2. 제조방법	56
3. 결과 및 고찰	58
4. 결 론	64
제 2 절. 분말 트랜스퍼 몰딩을 이용한 원심성형	67
1. 원심성형	67
2. 실험방법	74
3. 결과 및 고찰	75
4. 결 론	86
제 3 절. 분말 컴프레션 몰딩	87
1. 분말 컴프레션 몰딩에서의 제어인자	87
2. 실험 방법	95
3. 결과 및 고찰	96
4. 결 론	107
제 4 절. 과립 컴프레션 몰딩	109
1. 과립 컴프레션 몰딩	109
2. 실험방법	111
3. 결과 및 고찰	113
4. 결 론	129
제 5 절. 과립 트랜스퍼 몰딩	130
1. 과립 트랜스퍼 몰딩	130
2. 실험방법	130
3. 결과 및 고찰	131
4. 결 론	137

제 6 절. 반응소결 접합	138
1. 탄화규소의 접합	138
2. 실험방법	139
3. 결과 및 고찰	139
4. 결 론	147
제 7 절. 시작용 제작: (I) 육면체 기물의 제작	148
1. 복잡형상 반응소결 탄화규소 구조체의 제작	148
2. 실험방법	148
3. 결과 및 고찰	152
4. 결 론	161
제 8 절. 시작용 제작: (II) 1차 웨이퍼 캐리어 제작	165
1. 가공 성형에 의한 4"급 웨이퍼 캐리어 제작	165
2. 결과 및 고찰	165
3. 결 론	166
제 9 절. 시작용 제작: (III) 2차 웨이퍼 캐리어 제작	169
제 10 절. 종합 결론	172
제 4 장. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	175
제 1 절. 연구개발목표의 달성도	175
제 2 절. 대표적 성공사례	176
제 3 절. 기타 계획하지 않은 연구성과	177
제 4 절. 연구개발성과 (특허 및 논문)	177
제 5 절. 대외 기여도	178
제 5 장. 연구개발결과의 활용계획	183
제 1 절. 2 단계 연구의 필요성	183
1. 연구개발의 경제·사회·기술적 중요성	184
제 2 절. 연구결과의 활용계획 및 활용가능성	189

1. 산업화 기술로의 활용계획 및 가능성	189
2. 타 분야 기술발전에 기여	190
3. 향후 연구의 기반기술	190
4. 미래 연구 응용 가능성	190
제 6 장. 참고문헌	193

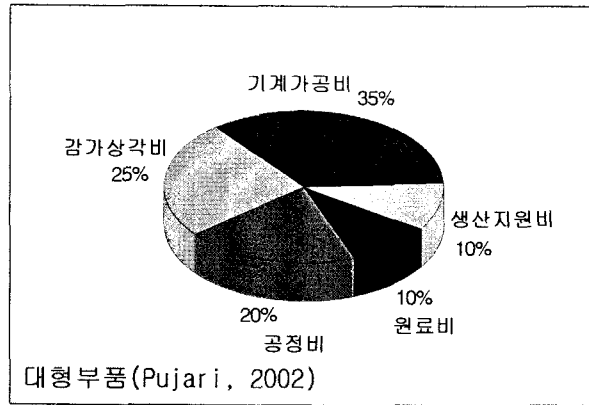
제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발 목적 및 필요성

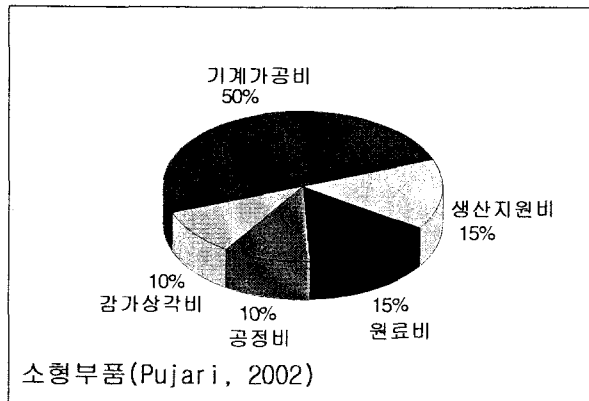
1. 대형 세라믹스 부품의 제조단가 분석

실형상 제조기술은 설계상의 실제 치수(dimension)와 형상(shape)으로 부품을 제조하는 기술을 일반적으로 통칭하는 기술로서 구조 세라믹스 분야에서 첨단 세라믹스 부품의 상용화를 위하여 지난 20여 년간 집중적으로 개발되어 왔다. 구조 세라믹스 분야에서 실형상 제조기술이 중요한 이슈가 되는 이유는 우수한 소재 특성을 가지는 첨단 세라믹스의 상용화를 가로막는 가장 핵심적인 장애 요인으로 평가되고 있기 때문이다. Savitz는 '현재 응용되고 있는 구조 세라믹스 시장에서 첨단 구조 세라믹스 재료의 시장 진입을 막는 요인은 소재 물성이 아니라 경제적인 제조 기술'이라고 강조한 바 있다. 실형상 제조기술이 절실히 요구되는 이유는 첫째로 제조단가의 50%에 이르는 가공비를 줄여야만 경제적인 제조가 가능하기 때문이며, 둘째로는 공정 재연성을 확보하여야 제조 수율의 안정적인 향상이 가능하기 때문이다. 셋째로는 첨단 세라믹스 부품의 주요 시장이 복잡한 형상과 정밀한 치수를 요구하고 있기 때문에 실형상 제조기술의 필요성은 더욱 절실해지고 있다. 네 번째로 실형상 제조기술에 의한 공정 재연성의 향상과 함께 미세구조의 균일도와 물성 향상을 꾀할 수 있으며, 마지막으로 금속과 같은 경쟁 소재에 비하여 매우 긴 시작품 개발기간을 단축하여 제품 개발 기간을 획기적으로 줄임으로써 경제적인 제조가 가능하기 때문이다.

첨단 세라믹스 부품 제조 단가는 부품의 실제 형상과 크기, 그리고 소재에 따라 다르지만, Fig. 1은 Pujari가 질화규소 부품들에 대하여 제조단가를 분석한 결과의 요약이다. 부품의 크기에 따라 약간의 편차는 있지만 대체로 가공비가 차지하는 비중이 거의 35-50%에 이르고 있으며, 공정비용 자체는 약 10-20%에 지나지 않음을 알 수 있다. 다시 말하면, 제조 공정 중에 형상과 치수의 정밀성을 향상시킬 수 있다면 실제 공정비용의 2배에서 5배에 달하는 가공비를 현저히 저감시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 따라서, 첨단 세라믹스 부품의 시장진입에 가장 큰 장애요인인 높은 부품 가격을 줄이기 위하여 가공비 저감에 의한 제조 단가를 줄이는 것이 가장 유용한 방법이 될 수 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 1. 질화규소 부품의 크기에 따른 제조단가의 분석: (a) 대형 부품, (b) 소형 부품.

첨단 세라믹스 부품의 가공은 대체로 세 부분으로 나누어 고려할 수 있다. 하나는 치수와 형상 오차를 수정하는 가공으로 질화규소 부품의 경우 약 100-500 μm 정도의 가공깊이에 해당하며, 둘째는 표면 반응층을 제거하는 가공으로 약 10-100 μm 정도이며, 마지막으로 잔류응력층을 제거하는 가공으로 그 두께는 거

의 무시할 정도로 알려져 있다. 이러한 가공 요소들을 고려해보면 거의 80%의 가공 요인이 형상과 치수 오차로부터 유발되는 것을 알 수 있다. 따라서, 대부분의 가공 요인을 제공하는 형상과 치수 오차를 최소화 할 수 있는 실형상 제조기술의 개발이 첨단 세라믹스의 단가를 저감하고 상용화를 앞당길 수 있는 가장 중요한 요소 중의 하나임을 확인할 수 있다.

2. 실형상 제조기술의 중요성

첨단 세라믹스 부품의 제조단가를 비용 측면에서 살펴보았지만, 크기가 큰 대형 세라믹스 부품에서는 원료분말 자체 및 성형공정 결함에 의한 제조 수율의 저하도 경제적 제조를 가로막는 중요한 변수 중의 하나로 작용한다.

세라믹스 부품의 실형상 제조 기술은 성형체를 실제 형상과 크기에 근접하도록 만드는 분말사출성형, 겔 캐스팅과 같은 실형상 성형 기술과 소결 과정에서 일어나는 부피 수축을 최소화하는 반응 소결 기술을 들 수 있다. 두 기술 모두 실제 형상에 가까운 부품을 경제적으로 제조하고자 하는 목적은 동일하지만 엄밀한 의미에서 실형상 제조 기술은 형상과 치수의 변화가 공정 중에 최소한 또는 거의 발생하지 않는 것을 의미한다. 이러한 관점에서 실형상 성형 기술은 복잡한 형상의 부품을 원료 분말로부터 성형하는데 초점을 맞추고 있는 반면, 반응 소결 기술은 일단 제조된 성형체를 부피 수축없이 치밀한 소결체를 얻는 데 초점을 맞춘 기술이다.

다시 말해, 실형상 제조 기술은 성형과 소결로 이어지는 전 공정을 거쳐 발생할 수 있는 모든 공정 수축율을 거의 제로(0) 상태로 수행하여 앞서 논의한 형상이나 치수의 오차가 없는 상태에서 표면 가공만으로 부품 제조를 완료할 수 있는 이상적인 공정 기술을 의미한다. 특히 이와 같은 무수축 실형상 제조 기술을 실현할 수 있다면 반도체 공정 장비에 사용되는 대형 구조 세라믹스 부품의 제조에서 매우 큰 공정상의 장점으로 작용할 수 있다. 원료 분말로부터 출발하여 성형, 성형체 가공, 소결, 그리고 최종 가공으로 이어지는 보편적인 세라믹 분말 공정에서 대부분의 세라믹 원료 분말이 가지고 있는 결함들과 분산 및 성형 과정에서 발생하는 성형결함들은 후속 공정은 물론 최종 물성과 생산 수율에 직접적인 영향을 미칠 수밖에 없다. 부품의 크기가 커지면 동일한 결함발생 확률에도 불구하고 절대적인 결함의 수와 잔류 응력의 영향으로 크기가 작은 부품에

비하여 건조 및 소결 결함이 발생할 확률이 훨씬 높아진다.

Figure 2는 취성 파괴 특성을 보이는 구조 세라믹스의 강도를 결정하는 다양한 공정 결함들을 살펴본 것으로 세라믹스 부품의 기계적 특성을 저하시키는 주요 원인들이 원료 분말 자체의 결함들과 성형 과정에서 발생하는 결함들에 집중되어 있음을 잘 보여준다.[1] 앞서 설명한 바와 같이 강도를 결정하는 임계 결함의 크기가 소결이나 가공 결함일 경우에 비하여 분말 자체의 결함이나 분산/성형 중에 발생하는 공정 결함들일 경우가 지배적임을 알 수 있다. 다시 말하면, 세라믹스 분말 공정에서 결함의 발생은 피할 수 없는 현실이며, 다만 그 결함들이 사용 조건에서 임계 결함으로 작용하여 파괴가 일어나지 않는 조건을 활용하고 있다고 보아도 무방하다.

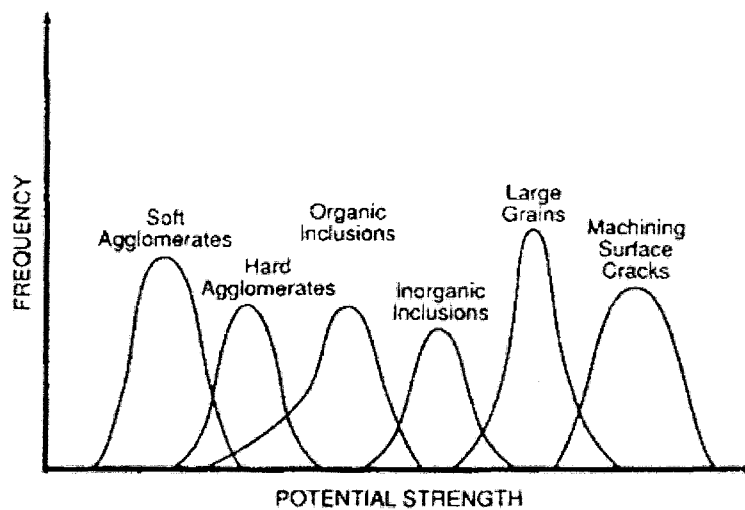


Fig. 2. 공정 결함군에 따른 구조 세라믹스 소재의 기계적 물성치 분포.[1]

이와 같은 공정 결함들의 존재는 부품에 잔류 응력의 발생을 초래하는 부피 변화를 수반하는 건조, 탈지, 소결 공정 등에서 부품의 파괴를 초래할 가능성이 매우 크다. 특히, 동일한 수축율에서도 크기가 큰 대형 부품에서는 부피 변화의 절대량이 매우 크기 때문에 파괴의 가능성이 상대적으로 높으므로 공정 결함의 발생을 억제하는 것이 더욱 중요하다. 대형 세라믹스의 제조 과정을 결함 발생의 관점에서 고려해보면, 건조와 탈지 과정에서 발생하는 성형 부피 수축과 치

밀화 과정에서 발생하는 소결 부피 수축을 줄이거나 없애는 것이 가장 중요한 핵심 사항임을 짐작할 수 있다.

또한, 복잡 형상을 가지는 대형 세라믹스를 습식 공정으로 제조하는 경우 이장 성형이 많이 사용되는데, 이 경우 건조과정에서 발생하는 열응력의 불균일 분포에 의한 부품의 파괴나 변형이 중요한 불량 요인의 하나로 작용한다. 예를 들면, 알루미나 세라믹스 부품을 제조할 때 상기한 부피 변화를 무시하더라도 부품의 모세관 구조 전이에 따른 모세관 포화액의 분포가 불균일하게 되면 이에 따른 온도 편차가 발생할 수 있을 뿐더러 건조 장치 자체의 온도 편차에 의한 부품내의 온도 불균일이 발생할 수 있다. 이와 같은 온도차에 의한 열응력의 발생은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_c = \frac{\Phi E \alpha}{1 - \nu} (T_a - T_s) \quad (1)$$

여기서 σ_c 는 파괴강도, Φ 는 상대 성형 밀도, E 는 탄성계수, α 는 열팽창계수, ν 는 Poisson 비, T_a 와 T_s 는 부품 내부 및 표면의 온도를 나타낸다. 식 (1)에 의하여 계산한 허용 가능한 온도차는 1°C 이하로 매우 낮다. 대조적으로 결합제 고분자가 존재하는 경우에는 다음 식 (2)에 의하여 계산할 수 있다.

$$\sigma_c = \frac{\Phi_p E_p \alpha_p}{1 - \nu} (T_a - T_s) \quad (2)$$

결합제를 5 vol% 정도 첨가하는 경우, 허용 가능한 온도차는 약 96°C , 1 vol%가 존재하면 허용 가능 온도차는 19°C 정도로 결합제가 존재하지 않는 경우에 비하여 급격히 증가한다. 이와 같은 허용 가능 온도차의 증가는 성형체 강도의 증가도 원인중의 하나이지만 결합제의 첨가에 의한 성형체의 탄성계수 감소가 가장 큰 원인으로 작용한다.

따라서, 첨단 구조 세라믹스를 경제적으로 제조하기 위하여 가장 신중하게 선택해야 할 사항은 가공비를 줄이기 위한 공정 설계이지만 그러한 공정 설계 하에서 경제성을 가질 수 있는 제조 수율을 확보하는 것도 중요한 고려 사항 중의 하나라고 할 수 있다. 따라서 지금까지의 세라믹스 분말 공정 기술은 실형상 성형 기술과 실형상 소결 기술로 나누어져 행하여져 왔지만, 실제 상용화를 위해서는 실형상 성형 기술과 실형상 소결 기술을 동시에 만족하는 실형상 제조 기술의 개발이 대형 구조 세라믹스 제조를 가능케하는 기술개발의 핵심이라 할 수

있다.

3. 기존 세라믹 분말 성형공정 기술의 상대 비교

구조 세라믹스 부품의 제조는 Fig. 3의 공정도와 같이 원료 분말을 후속 성형 공정에 적합하도록 혼합물 형태로 준비하는 과정으로부터 시작된다. 제조하고자 하는 부품의 형상과 크기가 결정되면 최적의 경제적인 방법을 사용하여 성형체를 제조하고, 형상과 치수의 정밀도를 향상시키기 위하여 성형체 또는 1차 소결체의 가공이 이어진다. 이 후 소결 과정에서의 부피 수축을 고려한 형상과 치수를 가진 가공체를 소성 공정을 거쳐 치밀화하고 미세구조를 조절한 후 마지막 가공을 거치게되면 최종 제품에 이르게 된다. Figure 1에서 살펴본 바와 같이 제조 단가에서 기계 가공비가 차지하는 비율이 매우 높은 것은 Fig. 3과 같은 세라믹스의 일반적인 공정 때문에 초래된 결과로서 이와 같은 높은 제조단가를 낮추기 위한 해결책은 결국 실형상 제조 기술에서 찾을 수 밖에 없는 실정이다.

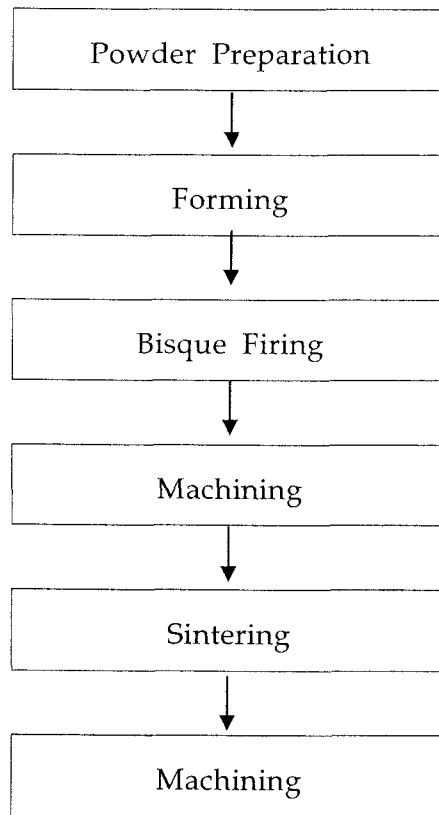


Fig. 3. 구조 세라믹스 부품의 일반적인 제조 공정도.

일반적인 세라믹 제조 공정과 비교하여 지난 20여 년에 걸쳐 꾸준히 연구개발되어 온 세라믹스 실험상 성형기술에 대한 장단점을 비교한 것이 Table 1이다. 기존 공정 기술들 중 실험상 성형 기술로서 가장 활발하게 이용되고 있는 대표적인 기술이 분말 사출 성형 (powder injection molding)과[2,3] 겔 캐스팅 (gel casting) 기술[4]이다.

Table 1. 대표적인 세라믹 성형공정 기술과 열경화 몰딩기술의 비교

	정수압 성형	이장성형	사출성형	겔캐스팅	열경화 몰딩
복잡 형상능	불량	양호	우수	우수	우수
균일 충전능	우수	양호	양호	양호	양호
공정 오염도	낮음	높음	보통	우수	우수
모세관 포화도	$S \ll 1$	$S > 1$	$S \approx 1$	$S > 1$	$S > 1, S \ll 1$
건조 수축율	거의 없음	낮음	거의 없음	<2-3%	거의 없음
탈지 수축율	거의 없음	아주 낮음	약간 있음	낮음	거의 없음
탈지체(성형체) 강도	보통	불량	불량	보통	우수
치수 안정성	좋음	좋음	우수	우수	우수

정수압 성형 (cold isostatic pressing)은 매우 우수한 분말의 충전구조를 얻을 수 있고 공정 수축율이 거의 없으면서도 성형체의 강도가 우수하기 때문에 대형 세라믹스 부품 제조를 위한 성형공정 기술로서 적합하지만, 매우 제한적인 형상만 제조할 수 있기 때문에 복잡한 형상의 부품의 경우 심한 기계 가공을 필요로 하는 단점이 있다. 대조적으로 이장 성형(slip casting)에서는 비교적 복잡한 형상의 부품도 성형이 가능하지만 몰드로부터의 오염, 성형체 강도의 불량, 그리고 낮은 값이지만 성형 공정 수축율을 가지고 있기 때문에 대형 세라믹스 부품의 제조에서는 매우 엄격한 공정 관리가 필요하다.[5-8] 특히, 액상 매체를 제거하는 건조 과정에서 발생하는 모세관 응력의 불균일 분포와 낮은 성형체 강도는 작은 성형 결함에도 불구하고

고 부품의 파괴로 이어지는 불량률의 원인이 될 수 있다. 이와 같이 파괴를 유발시킬 수 있는 결합 발생을 억제하기 위한 건조 속도의 제어는 생산성 저하로 이어지는 것이 보통이다. 특히, 두께가 두꺼운 부품의 제조에서 느린 건조 속도는 심각한 생산성 저하 요인으로 작용한다. 부가적으로 몰드 재생에 많은 시간과 비용이 필요하며 역시, 복잡한 형상의 경우에는 상당한 기계가공이 요구된다.

최근에 가장 각광을 받고 있는 사출 성형과 질 캐스팅은 모세관 포화도가 1 보다 큰 상태에서 성형법으로 분말의 충전구조가 균일하게 얻어지는 장점을 가지고 있으며, 복잡한 형상의 부품을 제조할 수 있는 우수한 성형 방법의 하나이다. 그러나, 대형 세라믹스의 성형 방법으로 적용하기 위해서는 공정 수축율이 무시할 정도로 작아야 하고 공정 중의 부피 수축이나 불균일성으로 인한 응력 발생에도 견딜 수 있는 성형체 또는 탈지체의 강도가 필요하다. 이러한 관점에서 분말 사출성형은 공정 수축은 상당히 적은 수준을 유지하는 반면, 열가소성 수지를 주 결합제로 사용하기 때문에 탈지체의 강도가 매우 낮은 단점을 가지고 있다. 또한, 불균일한 전단 응력장 하에서 성형공정이 이루어지기 때문에 충전 밀도 구배의 발생을 억제할 수 없으며, 대형 부품의 경우에는 탈지 중의 형상 및 치수의 유지가 매우 어려운 점이 공정상의 장애 요인이다.

대조적으로 질 캐스팅의 경우에는 경화성 수지계의 결합제를 사용하여 탈지체 강도의 저하를 방지할 수 있지만, 모세관 포화도가 1 보다 매우 크기 때문에 건조 과정에서 액상매체의 유동에 따른 입자 편석이나 결합제 유리 현상과 같은 공정 결합의 발생 가능성이 매우 크다. 여러 단점 중에서도 건조 수축과 건조/경화가 동시에 진행되기 때문에 경화 속도의 조절이 매우 중요한 공정변수 중의 하나이다. 특히, 두께가 두꺼운 부품의 경우 반응(경화) 속도 제어가 어렵기 때문에 균일한 부품의 제조가 어렵고 적절한 몰드 소재의 제한으로 몰드로부터의 이형을 위한 특별한 대책이 필요하다.

이와 같은 다양한 기존 공정들의 단점을 보완하면서도 대형 세라믹스 부품의 경제적인 성형을 위하여 본 연구에서는 열경화 몰딩법을 이용하였다. 열경화 몰딩은 공정 변수 제어에 따라 습식 또는 건식 성형으로 운용할 수 있을 뿐만 아니라 공정 수축율을 거의 제로 상태로 유지할 수 있으며 우수한 탈지체 강도를 유지하면서 제조 공정을 수행할 수 있는 장점을 가지고 있다.

4. 본 연구개발과제의 기술적 중요성

가. 기술적 측면

본 연구에서 개발하고자 하는 형상이 복잡하고 크기가 큰 세라믹스 부품을 제조할 때 발생하는 문제점을 살펴보고 이를 극복할 수 있는 방법에 관하여 논의하도록 하겠다.

앞서 밝힌 바와 같이 현재 가장 많이 사용되고 있는 세라믹스 분말 성형 공정은 이장 성형(slip casting)이나 정수압 성형(cold isostatic pressing) 방법으로 성형체를 제조한 후 일차 소결(bisque firing)을 통해 핸들링 및 가공 강도를 얻고 이를 다이아몬드 공구로 가공하게 된다. 가공된 일차 소결체는 다시 2차 소결을 거친 후 2차 다이아몬드 가공을 통해 최종 형상의 부품이 된다. 이장성형을 사용하는 경우 부품 두께의 제한이 심한 반면, 정수압 성형체는 과도한 일차 가공이 필요하다. 이러한 제조 공정은 불가피하게 부품 가격을 상승시키고, 공정의 재현성을 저하시키며, 부품 제원의 제한 요소로 작용하며, 부품개발기간을 지연시키는 요인으로 작용한다. 이를 극복하기 위하여 복잡 형상 부품의 대량 생산이 가능하고 공정 재현성이 우수한 실형상 성형(near-net-shape forming)기술의 개발이 절실히 요구되는 상황이다.

구조 세라믹스 분야에서 복잡 형상 부품의 경제적인 제조를 위하여 개발한 기술이 바로 분말사출성형 (powder injection molding)과 젤 캐스팅(gel casting)으로 대표되는 실형상 성형 기술이다. 분말사출성형기술은 사도(thread guide)에 많이 사용되어 온 기술로서 터보차저 로타 휠과 같이 비교적 크기가 작고 형상이 복잡한 부품의 대량 생산에 성공적으로 적용된 기술이다. 그러나, 삼차원적으로 복잡한 형상을 가지고 크기가 큰 대형 부품의 경우 사출성형의 적용 사례는 전무하다. 이것은 초기 장비 투자비와 금형비가 높고 몰드 유동이 복잡해지는 점과 열가소성 수지를 결합제로 사용하는데 그 원인이 있다. 막대한 초기 투자비를 감안하더라도 결합제로 사용되는 열가소성 수지는 열간 변형(thermal distortion)과 균열(crack) 등의 탈지 결합 문제와 대형 성형체의 공정간 강도유지 문제를 가지고 있다. 반면, 젤 캐스팅은 초기 투자비가 적은 장점을 가지고 있기 때문에 실형상 성형기술로서 활용 가능성이 매우 높다. DOE 지원 하에 ASCC와 ORNL이 상업적 응용을 위하여 많은 노력을 기울이고 있는 젤 캐스팅은 단량체 용액에 분말을 분산시킨 슬러리를 몰드 캐스팅하고 단량체를 젤화(gellation)시켜 성형 강도가 발현되면 탈형에 이어 건

조·탈지·소결하는 제조 공정이다. 현재 젤 캐스팅에서 해결하여야 할 가장 시급한 과제는 탈형(mold release)이라고 할 수 있으며, 2~4%에 이르는 건조 수축율도 대형 세라믹스 부품의 성형에 큰 장애 요인으로 작용한다. 따라서, 대형 세라믹스 부품을 실형상으로 성형하기 위해서는 건조 및 탈지시 수축을 제거하여 불균일한 입자 충전이나 온도 분포에 의하여 발생할 수 있는 응력 분포 구배에 따른 변형 및 균열을 방지할 수 있어야 하고, 소결 공정에서 일어나는 불균일 소결수축이나 온도 분포에 의한 결함 발생을 방지하기 위하여 성형체의 강도가 충분하여야 하며 소결 수축율이 거의 없거나 작아야 한다.

열경화 몰딩(thermoset molding)은 열경화성 수지를 사용하여 부품을 생산할 때 사용하는 성형체 제조 기술로서 트랜스퍼 몰딩(transfer molding)과 컴프레션 몰딩(compression molding)의 두 가지로 나눌 수 있다. 트랜스퍼 몰딩은 혼합물의 유동성을 필요로 한다는 점에서 분말사출성형과 유사하고 컴프레션 몰딩은 가소성 변형을 활용한다는 점에서 가압 성형과 유사하다. 분말 열경화 몰딩은 상기한 분말사출성형이나 젤 캐스팅과 마찬가지로 실형상 성형기술이지만, 경화과정 및 탈지과정에서 파괴 수축을 거의 없앨 수 있고 성형 강도가 매우 높다는 점이 크게 다르다. 열경화 몰딩의 열경화성 수지는 부품 전체에 걸쳐 삼차원적 네트워크를 이루어 매우 높은 강도를 발현하며, 마찬가지로 삼차원적 연속구조를 가지는 열가소성 수지를 일차적으로 모세관 유동으로 제거함으로써 열경화성 수지의 열분해 과정에서 발생하는 기체를 탈지 결함 없이 제거할 수 있다.

탈지 후의 성형 강도가 높다하더라도 성형체는 고상 또는 액상 소결에 의한 치밀화 과정에서 약 15~23%에 달하는 소결 수축을 가지는 것이 보통이다. 이 때 성형체의 입자 충전 미세구조가 불균일하면 불균일 소결 수축이 발생하고 이에 따라 국부적으로 응력이 발생한다. 이와 같은 응력은 소결체의 변형이나 균열 발생의 직접적인 원인이 되며 소결 중 강도가 낮으면 부품의 파괴로 이어진다. 특히, 대형이거나 복잡 형상의 세라믹스 부품에서는 분말 입자의 불균일 충전 가능성이 훨씬 높기 때문에 소결 수축이 최소화 되는 반응 소결법을 사용하는 것이 바람직하다. 용융 규소를 탄화규소/탄소 성형체에 침투시켜 규소와 탄소를 반응시키는 반응 소결 탄화 규소(RBSC)는 소결 수축율이 거의 없는 상태로 부품을 제조할 수 있으며,[9] 알루미늄/알루미늄 성형체를 저온 산화시킨 후 후속 고온 소결에 의하여 치밀화하는 반응 소결 알루미늄(RBAO)는 소결 수축이 거의 없다.

이상에서 살펴본 바와 같이 열경화 몰딩과 반응소결의 접목에 의하여 대형 복잡

형상 세라믹스 부품을 제조할 경우 가공비를 현격히 줄일 수 있을 뿐만 아니라 생산수율의 증가도 이룰 수 있어 크기가 대형이거나 형상이 복잡한 세라믹스 부품을 경제적으로 실형상 제조할 수 있다. 또한, 열경화 몰딩용 결합제 시스템의 원리는 초미세 분말의 성형이나 초정밀 적층체의 제조공정에도 활용하여 새로운 개념의 공정으로 발전시킬 수 있을 것으로 기대된다.

나. 경제·산업적 측면

본 과제에서 수행한 열경화 몰딩과 반응소결에 의한 세라믹스 부품의 실형상 제조기술은 구조 세라믹스 상용화의 최대 걸림돌인 경제성 문제를 해결할 수 있는 가장 현실적인 대안이라 여겨진다. 특히 본 과제의 목표 제품인 반도체 공정용 탄화규소계 보트(웨이퍼 캐리어)나 알루미늄나 돔의 실형상 제조기술을 확보하게 되면 관련 제품들인 열처리용 반응관, 더미 웨이퍼, 열차단 배플(baffle), 제철 제강 산업의 열처리용 방열관, 자동차 산업의 내열 내마모 부품, 기계소재산업의 미케니칼 쉘, 노즐, 절삭공구, 베어링 등을 경제적으로 제조하는 것이 가능해진다.

J. Tomanovich는[10] 반도체 공정 치구가 quartz에서 탄화규소로 급격히 변화할 것임을 예측하고 있으며, 특히 웨이퍼의 크기가 8인치에서 12인치로 증가함에 따라 제조방식이 batch식에서 lay-up식으로 전환되면, 반도체 공정에 사용되는 대부분의 부품이 12인치에서 35인치에 이르는 매우 큰 크기로 변화할 것으로 예상된다. 따라서, 대형 반도체용 치구의 수요증가와 함께 치구의 설계 및 소재 변화가 클 것으로 예상되기 때문에 경제적인 제조만 이루어진다면 국내 제조업체의 시장 진입 여건이 개선될 것으로 예상된다.

구조 세라믹스 부품의 가격구조를 살펴보면, 동일한 탄화규소 소재일지라도 1000원/kg 정도인 미케니칼 쉘에서 1,000,000원/kg 정도인 열처리용 방열관, 2,000,000원/kg 정도인 웨이퍼 캐리어 보트에 이르기까지 큰 차이를 보인다. 이는 부품의 크기가 증가하고 형상이 복잡해질수록 구조 세라믹스 부품의 가격이 급격히 증가함을 의미한다. 따라서, 구조 세라믹스의 제조 기반이 취약한 국내 실정을 감안할 때 실형상 제조기술을 바탕으로 한 세계시장 공략이 구조 세라믹스 부품 산업 육성의 지름길이 될 것으로 보인다.

1997년 Kyoto 기후환경협약으로 지구온난화와 온실가스 문제가 심각한 현안으로 떠오를 것으로 예상된다. 모든 수송기기, 발전설비, 산업 전반에 걸쳐 에너지 절감

과 연비 향상이 절실한 과제로 등장하게 되었으며, 이는 내열·내마모·내부식성 구조 세라믹스의 수요증가에 의한 시장확대를 예측하고 있다. 따라서, 세라믹스 부품 상용화의 걸림돌인 지속적인 생산을 통한 기술력 향상을 감안하여 구조 세라믹스 부품 제조기반을 확대해 나갈 필요가 있다. 한편, 적층 세라믹스의 공정재현성과 부품 신뢰도에 가장 큰 영향을 미치는 적층 공정을 없애거나 적층 공정에서 선택적인 적층 유동을 유도할 경우 본 과제에서 제안하는 결합제 시스템의 활용이 하나의 해결책을 제공할 것으로 예상된다. 본 과제의 결합제 기술이 분말공정의 한계를 확장하고 이에 따른 새로운 공정 개념의 도입이 가능하리라 기대된다.

본 과제의 실형상 제조기술을 바탕으로 대형 복잡형상 세라믹스 부품의 경제적인 생산이 이루어지면, 국내기간산업의 핵심부품 국산화는 물론 고부가가치 소재부품 산업의 육성이 가능할 것으로 예상된다.

다. 사회·문화적 측면

환경오염과 지구온난화 문제가 심각해짐에 따라 내열·내마모·내부식성이 우수한 구조 세라믹스 부품은 에너지 생산단계에서부터 폐열 회수단계까지 거의 모든 산업분야에서 더 많은 응용이 기대된다. 즉, 구조 세라믹스의 채용에 의하여 연소 온도와 연비의 효율을 증대시키고 배기가스의 배출을 감소시킬 수 있기 때문에 구조 세라믹스 부품의 경제적인 제조는 전 산업 분야에 걸친 세라믹스 부품의 적용을 확대시켜 환경문제의 해결에 공헌할 것으로 예상된다.

제 2 절 연구개발과제의 요소기술 분석

1. 실형상 성형 기술

본 연구개발 과제에서 목표로 하는 웨이퍼 캐리어 제조를 위하여 필요한 핵심요소기술은 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫 번째는 웨이퍼 캐리어를 구성하는 각 부위의 실형상 성형과 각 부위를 하나의 개체로 만드는 실형상 접합기술을 들 수 있다. 즉, 성형과 접합으로 이루어진 실형상 성형 기술의 개발이 필요하다. 두 번째는 웨이퍼 캐리어 성형체로부터 결합제를 제거하고 잔류 탄소를 확보하는 탈지공정을 거쳐 용융 규소와 잔류탄소의 반응에 의하여 반응결합 탄화규소를 제조하는 반응 소결 기술을 들 수 있다.

실형상 성형 기술에서 각 부위의 실제 형상과 크기를 유지하면서 균일한 분말 충전 구조를 가진 성형체를 얻는 열경화 몰딩 기술은 부피 변화가 거의 없는 상태로 건조와 탈지가 이루어질 수 있도록 원료 분말의 조성과 결합제의 조성이 조정되어야 한다. 특히, 반응 소결 탄화규소의 원료를 구성하는 탄화규소 분말과 탄소 분말(흑연 또는 카본 블랙)의 입경 차가 매우 크기 때문에 구성 분말 입자의 분리가 일어나지 않는 균일한 성형체의 충전 구조를 얻는 것이 최종 소결체의 미세구조와 물성을 좌우하는 매우 중요한 요소이다.

본 연구에서 사용한 열경화 몰딩 기술은 두 가지로 분류할 수 있다. 하나는 습식 공정인 트랜스퍼 몰딩 기술이고, 다른 하나는 건식 공정인 컴프레션 몰딩 기술이다. 트랜스퍼 몰딩에서는 상기한 구성 입자의 분리 문제와 더불어 구성 결합제의 분리 문제도 매우 심각하기 때문에 모세관을 통한 액상매체의 이동을 제한하면서도 구성 분말 입자의 균일 충전을 유도하는 방법의 모색이 매우 중요하다. 본 연구에서는 성형체를 구성하는 일차입자를 충전 기본 단위로 하는 분말 트랜스퍼 몰딩과 결합제를 포함하는 구성 일차입자들로 이루어진 이차입자를 기본 단위로 하는 과립 트랜스퍼 몰딩의 두가지 트랜스퍼 몰딩을 시도하였다.

분말 트랜스퍼 몰딩에서는 분말과 결합제 수지로 이루어진 혼합물의 유동 특성과 결합제의 경화 거동 제어를 통하여 분말 입자의 충전 구조를 균일화하여야 한다. 이 과정에서 구성 입자의 밀도 및 크기 차에 의하여 발생하는 침강속도 차에 의한 구성 입자의 분리 현상을 억제하는 것이 필요하고, 혼합물을 구성하고 있는 결합제 용액이 충전 입자에 의하여 형성되는 모세관을 통하여 표면으로 이동하여 편석되는

현상을 억제하는 것도 매우 중요하다. 이러한 편석이 극히 심하지 않을 경우에는 건조/경화와 탈지 공정에서 발생하는 응력에 의한 변형이나 파괴를 방지할 수 있도록 구성 분말 입자가 연속적인 골격구조를 형성하는 것이 하나의 해결책이다. 즉, 분말 입자들로 구성된 견고한 골격구조가 결합체의 경화나 탈지에 의하여 발생하는 응력에 대응한 충분한 강도를 가지도록 하는 것이다.

분말 트랜스퍼 몰딩에 의한 성형체에서는 구성 입자의 분리는 혼합물 조성 및 성형 조건의 조절에 의하여 제한침강을 유도함으로써 대체로 억제가 가능하지만, 분말에 비하여 상대적으로 유동성이 매우 큰 결합체 용액은 충전 분말 입자 사이에 형성된 모세관을 통하여 표면으로의 이동이 용이하기 때문에 편석 현상을 억제하는 것이 매우 어렵다. 이에 대한 하나의 대책은 구성 분말과 결합체를 일차적으로 과립 상태의 충전 단위로 형성한 다음 과립을 재배열하고 과립 자체의 변형과 충전을 통하여 과립 사이에 형성된 공극을 제거하는 과립 트랜스퍼 몰딩 기술을 적용하는 것이다. 성공적인 트랜스퍼 몰딩을 위해서는 충전 기본 단위인 과립을 균일하게 형성하는 것이 우선적으로 이루어져야 하고, 이어서 과립의 재배열과 입자 충전을 조정하여 결합체의 분리를 억제하는 것이 중요한 공정 변수이다. 특히, 과립 트랜스퍼 몰딩 과정에서 적절한 용매 종류와 양의 선택은 결합체의 용해도를 조절하면서 경화 속도를 제어하기 위한 필수 조건이다. 경화 속도는 성형 온도에 따라 달라지지만 최고 성형 온도는 용매의 끓는점 이하라야 한다.

유동 상태의 혼합물을 이용한 트랜스퍼 몰딩과는 달리 분말 컴프레션 몰딩의 경우 건조 상태의 성형 기술로서 균일한 구성 분말 및 결합체의 분포를 가지는 과립의 제조가 균일한 충전구조의 성형체를 제조하는 관건이다. 과립 트랜스퍼 몰딩에서와 마찬가지로 물리적 특성이 판이하게 다른 구성 분말의 편석을 방지하면서 결합체 시스템의 조성 및 양에 독립적인 과립화 공정을 개발하는 것이 매우 중요한 이슈이다. 본 연구에서는 구성 결합체 고분자의 용해도를 급격히 변화시킴으로써 과립내의 모든 구성 물질들을 혼합물에서와 거의 동일한 균일도를 유지하도록 하는 액상응결 과립화 공정을 도입하였다. 특히 본 과립화 공정은 대량 생산성을 가지면서도 동결건조 과립에 상응할 정도의 물리화학적 균일도를 유지할 수 있는 매우 우수한 과립화 공정이다.

이상의 부품 부위별 실험상 성형은 분말 입자가 부피 전체에 걸친 골격구조를 이루면서 결합체 시스템의 모세관 이동을 통제함으로써 균일한 과립 또는 성형체를 얻는 공정 전략을 수립하였다. 대조적으로 부품의 각 부위를 하나의 부품으로 조립

하는 접합 공정에서는 접합 계면간의 충분한 접합강도를 얻는 것은 물론 부품 부위 자체의 분말 충전구조나 결합제의 분포에 큰 영향을 주지 않는 상태에서 접합계면 내의 균일한 분말충전구조를 얻는 것이 필수적이다. 특히, 요변성 (thixotropic)이 강한 접합 페이스트의 적용 조건은 접합계면 내의 입자 충전구조에 큰 영향을 미치는 것은 물론 접합 부위에 존재하는 모세관을 통한 액상매체의 침투와 그에 따른 접합 부위의 형상 변형과 충전구조 변화를 방지하는 것이 중요하다.

2. 반응 소결 기술

일단 실험상 성형이 완료되면 탈지에 의한 유기물 제거와 탄화 처리 공정을 거쳐 용융 규소를 분말 입자 사이에 형성된 모세관을 통해 침투시켜 잔류 탄소 또는 원료 탄소 분말과 반응하여 얻어지는 탄화 규소로 원래의 탄화규소를 결합하고 나머지 공극을 규소로 채운 반응 소결 탄화규소를 제조할 수 있다. 결국 열처리 공정은 탈지와 반응 소결의 두 공정으로 나누어 생각할 수 있다. 열경화 몰딩에 사용되는 결합제 시스템은 기본적으로 열경화성 수지를 주결합제로 사용하기 때문에 탈지 과정에서 열경화성 수지는 열분해를 하면서 과도한 양의 기체를 발생한다. 성형체로부터 열분해 기체가 표면으로 이동할 수 있는 통로를 확보하기 위하여 열가소성 부결합제의 첨가는 필수적이다. 즉, 모세관 유동과 표면증발 기구에 의하여 제거할 수 있는 열가소성 부결합제를 먼저 제거하여 연속적인 기공 채널을 확보한 다음 이를 통하여 열경화성 주결합제에 의하여 발생하는 생성 기체를 제거하는 탈지 전략이 필요하다. 이 때 열가소성 결합제는 용매 탈지에 의하여 제거할 수도 있다. 반면, 열경화성 주결합제는 비활성 분위기에서 열분해함으로써 다량의 잔류 탄소를 남기는 탈지 공정 설계가 필요하다.

탈지가 완료되면 탈지체 내부로 용융 규소를 공급하여 잔류 탄소와 반응시켜 반응소결 탄화규소를 얻는 반응침윤 공정이 이어진다. 반응소결 탄화규소의 형성 반응은 발열반응이기 때문에 반응면 주위의 온도 분포가 극심하게 나타날 수 있으며 반응침윤 공정이 완료되면 냉각과정에서 용융 규소가 고상 규소로 전이되는 과정에서 부피 팽창이 일어난다. 이러한 반응열에 의한 불균일한 온도 분포와 규소의 상 전이에 따른 부피팽창은 내부 응력 발생의 원인으로써 공정 결함과 결부될 경우 부품의 변형과 파괴로 이어질 수 있다. 지금까지의 많은 연구 결과들이 기계적인 강도를 결정하는 미세구조적 인자를 탄화규소-규소 계면이라고 주장하여 왔지만, 최근

의 연구 결과는 잔류 규소 포켓의 크기가 강도 결정 인자로 작용한다는 주장도 대두되고 있다. 이러한 주장은 용융 규소가 응고되는 과정에서 상당한 부피팽창을 수반하기 때문에 주위의 탄화규소 결정립들이 인장 응력 상태로 존재하게 할 것을 예상할 수 있다. 특히, 내부 잔류 응력이 부피팽창을 하는 잔류 규소 포켓 크기의 세제곱에 비례할 것을 고려하면 잔류 규소 포켓의 크기를 균일하게 유지하는 것이 매우 중요할 것으로 예상된다.

내부 응력의 문제이외에도 반응 침윤 공정 이전에 형성된 균열을 따라 용융 규소가 침투하여 형성되는 띠 모양의 잔류 규소나 탄화규소의 용융-석출에 의하여 형성되는 조대한 β -SiC 결정립 등이 주요 공정 결함들 중의 하나이다. 또한, 성형체 내에서 초기 탄화규소 분말의 응집이나 잔류 또는 첨가 탄소의 불균일 분포는 용융 규소의 불완전 침투의 원인이 될 수도 있으며, 특히 탄화규소 표면의 산화물층은 적심성을 저해하고 열분해 기체 발생에 의하여 잔류 기공을 남기는 원인으로 작용한다.

상기한 모든 공정 결함은 성형체의 균일도와 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 성형체의 물리·화학적 균일성을 확보하는 것이 우수한 물성을 가진 반응소결 탄화규소 제조의 필수 요건임을 짐작할 수 있다.

3. 웨이퍼 캐리어 실행상 제조

웨이퍼 캐리어의 실행상 제조는 앞서 살펴 본 두 가지 요소기술의 무수축 공정 설계를 바탕으로 하지만, 열경화 몰딩과 성형체 접합을 통한 웨이퍼 캐리어 실행상 성형체에 용융 규소를 균일하게 침투시키는 공정의 설계를 비롯하여 반응결합 탄화규소 자체의 기계적 강도를 향상시키는 조성 설계 및 균일성형, 그리고 실제 웨이퍼 캐리어의 접합부분에서 접합강도를 모재에 근접하는 값을 구현하도록 접합 페이스트의 조성 설계 및 접합 공정 설계 등의 세부적인 요소기술에 대한 평가와 분석이 따라야 한다.

본 과제에서 개발하고자 하는 탄화규소계 웨이퍼 캐리어는 지금까지 전혀 시도되지 않았던 제조 공정을 토대로 이루어지지만, 매우 우수한 물성을 가진 반응소결 탄화규소 소재를 얻는 것은 물론 공정 자체의 재연성과 경제성에서도 지금까지의 다른 공정에 비하여 월등히 우위에 있는 기술이다. 즉, 정수압 성형과 성형체 가공에 이은 탈지와 고온 가소결 과정을 거쳐 용융 규소를 침투시키고 최종 가공을 거

쳐 웨이퍼 캐리어를 제조하는 것이 일반적인 공정이다. 그러나, 본 과제에서는 열경화 몰딩과 성형체 접합에 의한 실형상 성형체를 탈지를 거쳐 용융 규소를 침투시킴으로써 표면 가공에 의하여 최종 웨이퍼 캐리어를 제조할 수 있는 제조공정을 시도하는 것이 본 과제의 핵심이다. 특히, 이 과정에서 특성이 우수하고 제조공정의 경제성을 확립하기 위하여 각 요소기술의 세부적인 사항들을 최적화시키는 연구를 병행하는 것이 필요하다.

충전 기본 단위가 각각 일차입자와 과립인 분말 트랜스퍼 몰딩과 과립 트랜스퍼 몰딩, 그리고 건식 상태에서 과립이 충전 기본 단위인 컴프레션 몰딩에서 높은 충전밀도를 가지면서도 실형상 성형이 가능한 성형조건을 확립하여야 하며, 반응 물질인 탄소분말을 가능한 추가적으로 첨가하여 잔류 규소의 양을 최소화하는 노력이 필요하다. 첨가되는 탄소 분말의 밀도와 크기가 탄화규소 분말에 비해 상대적으로 작기 때문에 발생하는 편석 현상을 적절히 대응할 수 있는 등적 건조 공정(constant drying processing)의 개발이 중요하다. 이 개념은 과립을 충전 기본단위로 하는 공정에서도 과립의 균일도가 그대로 성형체로 이어지기 때문에 과립 형성 공정 자체도 등적 건조 공정의 도입이 필수적이다. 특히, 본 과제에서 열경화성 수지를 주결합제로 사용하기 때문에 액상 매체의 이동과 관련된 결합체 자체의 편석을 방지할 수 있는 등적 공정의 개발은 성형체의 균열, 불완전 침윤 등의 공정 결함을 방지하기 위해서 구성 분말의 편석 방지와 함께 필수적인 고려 사항이라 할 수 있다.

실형상으로 제조된 열경화 몰딩 성형체 부위들을 하나의 부품으로 만드는 접합공정은 모두 세 가지 방법으로 시도될 수 있다. 즉, 성형체, 탈지체, 소결체 상태에서 접합이 가능하다. 세 접합 공정 중에서 성형체의 접합은 접합 페이스트에 존재하는 용매의 영향으로 모재 자체의 변형이나 충전구조 변화가 일어날 수 있기 때문에 페이스트 조성의 선택과 접합 공정 제어가 매우 중요하다. 이와 대조적으로 탈지체의 경우에는 페이스트 조성 중 액상매체나 매우 미세한 분말 입자의 모세관 유동이 가능하기 때문에 실제 적용한 페이스트 조성과 접합 후의 계면 조성에 다소간의 차이가 발생할 가능성이 있다. 따라서, 접합 계면 조성의 균일성과 초기 조성을 그대로 유지하기 위하여 페이스트의 조성 및 물성과 접합공정의 최적화는 모세관 유동을 제어하는데 초점이 맞추어져야 한다. 마지막으로 치밀한 소결체의 접합에서는 접합 계면의 표면 거칠기에 따라 계면 두께의 차이가 발생할 수 있으며, 페이스트 건조 과정에서 계면 외곽부로만 액상매체의 이동이 일어나기 때문에 이에 따른 구성물질의 편석을 방지하는 것이 가장 중요하다.

어떠한 상태에서 접합을 시도하든 페이스트 구성물질의 편석을 억제하는 것이 가장 중요하며, 추가적으로 구성 분말 입자의 충전이 균일하고 높은 밀도를 얻을 수 있다면 후속 반응 침윤 공정과 접합강도의 균일성을 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 따라서, 본 과제에서는 열경화성 페이스트를 사용하여 경화처리 속도를 조절함으로써 구성 물질의 분리를 최대한 억제하는 공정 전략을 사용하는 것이 바람직하다. 열경화성 접합의 또 다른 장점은 무수축 공정으로 형상과 치수의 정확한 예상이 가능하게 하며, 또한 접합 계면 층의 충전구조를 제어함으로써 후속 반응침윤 공정에서 선택 침윤을 유도할 수도 있을 것으로 기대된다.

열경화 접합을 통한 웨이퍼 캐리어를 구성하는 각 부위의 일체화가 이루어지면, 용융 규소의 반응침윤을 거쳐야 한다. 일반적인 용융 규소의 공급은 용융 규소의 용기에 대상 부품을 적셔서 부품내의 모세관을 통하여 반응침윤을 유도하는 용융체 장입 공급법(melt immersion feeding)이다. 이러한 용융체 장입 공급법은 부품의 크기가 크고 복잡한 형상을 띠는 경우 용융 규소의 침투 거리가 길어져서 성형체 내의 미세 결합에 의해서도 침투 경로가 막혀 불완전 침윤이 일어날 가능성이 매우 높다. 이와 유사한 또 다른 용융 규소 공급법은 충전분말 공급법(powder load feeding)으로 성형체 상단에 규소 분말을 쌓아 규소의 용융점 이상에서 액상 규소가 성형체의 모세관을 통하여 침투하여 반응침윤이 일어나게 하는 방법이다. 최근에는 용융 규소 용기로부터 모세관형 공급관을 연장하여 성형체의 일부와 접촉시키고 성형체를 이동함으로써 연속적으로 용융 규소를 공급하는 연속식 모세관 공급법(continuous capillary feeding)이 개발되었다. 상기한 모든 방법들에서 공히 관찰되는 현상은 부품의 두께가 두꺼워지고 크기가 커지면 용융 규소의 표면 이동이 매우 활발해진다는 점이다. 이러한 용융 규소의 선택적 표면 이동은 고온에서 발생하는 기체의 통로를 차단하여 부품 내에 고립시키는 원인이 되기도 한다. 상기한 세 가지 방법 모두 용융 규소의 침투 경로가 매우 길기 때문에 부품 전체에 걸쳐 온도 분포의 차이를 유발하여 미세구조 및 불순물의 공간적인 분포에 영향을 미칠 수도 있다. 따라서, 본 과제에서는 프리폼 접촉 공급법(preform contact feeding)을 이용하여 필요에 따라 용융 규소의 공급원 수를 조정하여 부품 전체에 걸친 균일한 용융 규소 공급속도를 유지하고 반응침윤 공정의 공정 시간을 획기적으로 단축하는 방법을 시도하고자 한다. 이 방법은 또한 아주 국부적인 선택적 반응침윤 공정에도 효과적으로 사용될 것으로 기대된다. Figure 4에 여러 가지 용융규소 공급법을 도식화 하여 나타내었다.

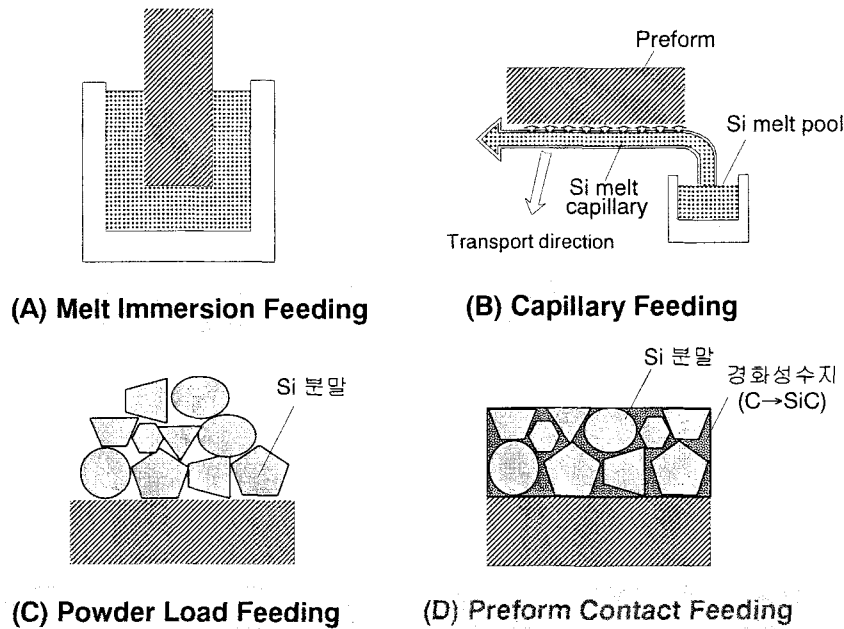


Fig. 4. 반응소결 탄화규소 제조 공정에 이용되는 여러 가지 용융규소 공급법

마지막으로 반응소결 탄화규소의 기계적 물성을 재연성 있게 극대화하는 기술의 개발을 시도하고자 한다. 지금까지 연구결과들은 대체로 반응소결 탄화규소의 파괴가 탄화규소와 잔류규소의 계면에서 일어나며, 파괴강도는 잔류 규소 포켓의 크기에 의존하는 것으로 보고하고 있다. 용융 규소의 응고 과정에서 발생하는 상당한 부피 팽창을 고려하면 조대한 잔류 규소 포켓의 존재는 주위의 반응결합 탄화규소 부위에 인장 응력을 발생시킬 것을 짐작할 수 있다. 잔류 규소의 액상-고상 상전이에 의한 인장 응력의 발생은 피할 수 없는 반응소결 탄화규소의 고유 특성이기 때문에 이를 완전히 제거하는 것은 불가능할 것으로 예상된다. 따라서, 본 과제에서는 용융 규소의 응고 과정에서 발생하는 인장 응력장을 최소화하고자하며, 이를 위하여 잔류 규소의 함량을 극소화하고 잔류 규소 포켓의 크기를 최소화하는 방법을 시도하고자 한다. 즉, 나노 스케일의 탄소 분말을 탄소원으로 첨가하고 반응침윤에 영향을 주지않는 범위에서 탄화규소 분말의 크기를 줄여 반응결합 탄화규소에 존재하는 잔류 규소 포켓의 크기를 줄이고자 한다.

제 3 절 본 연구개발 목적 및 연구개발 범위

본 연구에서 개발하고자 하는 세라믹 실형상 제조기술은 복잡한 형상의 세라믹 부품에 대한 치수 안정성을 유지하며 경제적으로 제조할 수 있는 제조기반기술로서 구조세라믹스의 상용화를 지연시키는 주원인들인 높은 부품단가, 공정재현성 부족, 형상과 크기의 자유도 부족, 긴 부품개발기간 등의 문제점을 해결하는 것을 목표로 한다. 이를 위하여 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 지금까지 세라믹 분말 공정에서는 전혀 시도된 바 없는 개념의 분말 공정 개발을 시도하였다. 더 정확히 기술하면, 플라스틱 산업에 적용되는 거의 모든 공정 기술을 구조 세라믹스 제조 공정에서 활용할 수 있도록 요소기술을 개발하는데 초점을 맞추고 있다. 1 단계 개발 목표인 웨이퍼 캐리어는 대부분 기하적인 부품 형상의 특징이 직선이기 때문에 분말이나 과립을 충전단위로 하는 성형공정을 적용할 수 있지만, 2단계 개발 목표인 둠은 곡선 부위가 매우 넓은 면적을 차지하기 때문에 플라스틱 제조공정 중에서 슈트프리폼을 충전 단위로 하는 공정들을 채용할 예정이다.

Figure 5의 무수축 실형상 성형 공정이 완료되면, 탈지공정과 반응침윤 공정이 뒤따르게 된다. 이미 설명한 2단계에 걸친 탈지공정의 설계에 따라 무수축 탈지공정을 수행할 수 있으며, 잔류 탄소가 침투하는 용융 규소와 반응하여 형성되는 탄화규소는 초기 탄소의 부피에 대하여 50% 이상의 부피 팽창이 가능하므로 초기 탄화규소 분말 사이에 형성된 공간을 채우고 나머지 공간을 잔류 규소가 채우게 된다. 즉, 1 단계에서는 실형상 성형 기술과 반응소결 기술을 동시에 적용하여 반응결합 탄화규소 웨이퍼 캐리어의 실형상 제조기술을 개발하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 접합 공정도 세라믹스 제조 공정에서는 실형상 제조 공정 기술로서 장기간 적용되어 온 바 있다. 본 과제에서는 성형체 또는 탈지체간의 열경화 접합 공정을 통하여 부품 일체화를 시도하고, 후속 열처리를 통하여 반응결합 접합 공정을 개발하였다.

반응소결 탄화규소 웨이퍼 캐리어의 실형상 제조공정을 통하여 무수축 제조를 위한 통합 공정을 개발하고, 실형상 제조에도 불구하고 최종 부품의 물성이 저하되지 않는 경제적인 제조기술을 개발하는 것이 연구개발의 목표이다. 최종 소재 물성이 분말특성, 충전특성, 기공특성으로 정의되는 성형 미세구조에 의하여 결정된다는 분말공정의 기본 개념에 충실하면서도 실형상 제조기술을 경제적으로 구현하는 것이 중요하다.

이차적으로 2단계에서 중요한 연구개발 목표인 곡면을 가지는 구조물의 효율적인

실형상 제조를 위하여 충전 기본 단위의 크기를 일차입자에서 이차입자로, 그리고 쉬트 프리폼으로 증가시키면서 플라스틱 제조공정을 적용하여 균일한 성형체 미세 구조를 얻는 실형상 성형 기술의 개발이 필수적이다. 원천적인 요소기술은 균일한 과립의 제조에 있음은 물론이다.

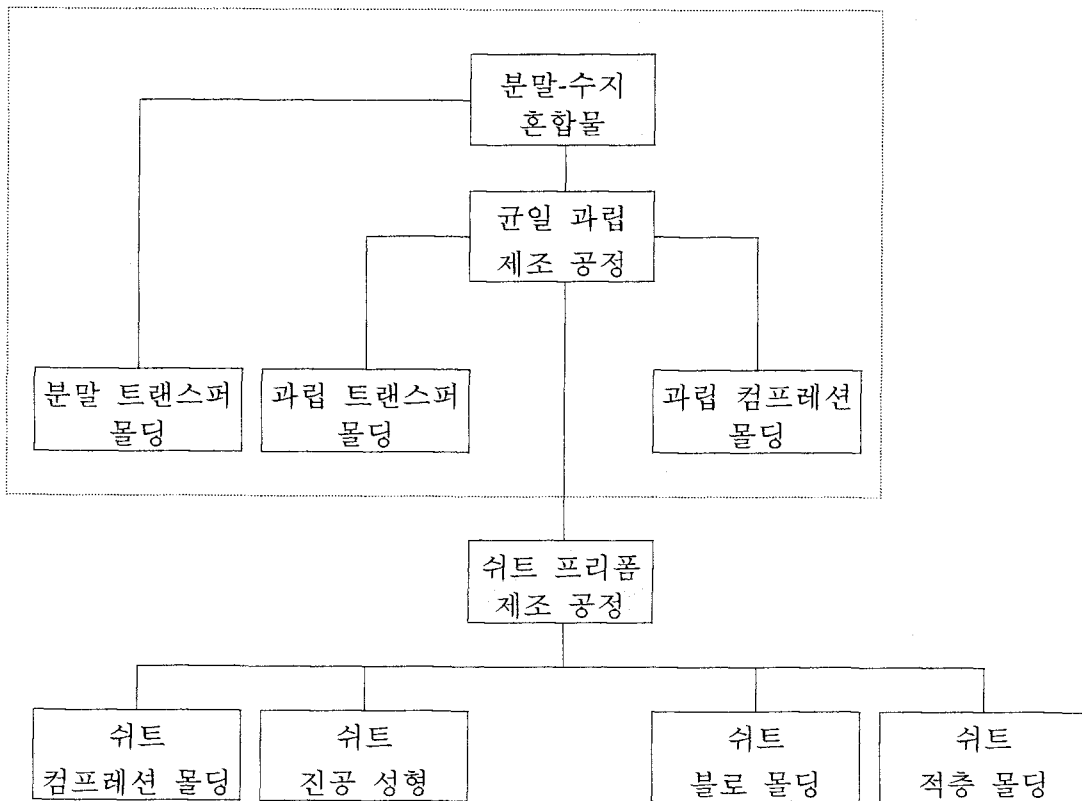


Fig. 5. 본 과제에서 개발하고자 하는 실형상 성형 공정 체계도 (점선 안이 1단계 임).

여 백

제 2 장. 국내·외 기술개발현황

제 1 절 국외 기술 개발 현황

1. 실형상 분말성형기술

실형상 성형의 가장 대표적인 방법인 분말사출성형은 '세라믹스의 경제적인 제조'를 위하여 미국의 ORNL과 Norton사가 질화규소 부품 제조에 적용하여 대부분의 요소기술을 개발한 바 있다. ORNL이 계면제어를 통하여 질화규소의 고온물성을 향상시켰으며, Norton은 사출성형에 의하여 실형상 부품으로 실현시키는 과정에서 불순물의 영향을 파악하고 그 영향을 억제하는데 성공한 바 있다. 그러나, Norton이 프랑스의 Saint Gorbain에 합병되면서 질화규소 프로그램은 사실상 종료되었다고 볼 수 있다.

세라믹 부품의 실형상 성형을 위하여 열경화성 수지를 주 결합제로 사용한 예는 거의 없는 것으로 판단된다. 다만, 미국의 ORNL[4]에서 개발하여 Coors사와 Allied-Signal사가 공동으로 구조 세라믹스의 경제적인 제조기술로 상용화하려는 노력을 기울이고 있는 젤 캐스팅기술이 열경화성 수지의 특성을 활용하는 기술이라 할 수 있다. 그러나, 이미 설명한 바와 같이 탈형이 어려운 문제점과 2-4%의 건조 수축 및 20% 이상의 소결 수축을 수반하기 때문에 형상이 삼차원적으로 복잡하거나 크기가 대형인 부품의 제조는 여전히 어려운 것으로 보고되고 있다.

열경화성 수지를 사용한 가장 적극적인 예가 다공성 비정질 카본 기술을 바탕으로 한 반응소결 탄화규소 개발이다. 에폭시, 페놀, 퓨란 수지와 같이 잔탄율이 높은 열경화성 수지와 열가소성 수지의 혼합물을 경화시킨 후 열가소성 수지를 먼저 제거하여 연속기공구조의 기공채널을 형성한 다음 열경화성 수지의 열분해 탄화와 치밀화를 거쳐 비정질 카본을 얻는 방법이다. 열경화성 수지와 열가소성 수지의 분자량 및 혼합비와 경화속도에 따라 구성상의 상호 연결도를 제어할 수 있기 때문에 후속 탈지공정을 조절할 수 있으며 최종적인 미세구조를 제어할 수 있는 이점이 있다. Argonne National Lab.과 MIT에서 반응 소결 탄화규소 제조에 응용하여 600 MPa 이상의 상온강도를 얻는데 성공한 바 있다.[11]

80년대 초부터 세라믹 분말의 습식공정에 의하여 균일한 충전구조를 가지는 성형

체를 제조할 수 있다는 개념 아래 상기한 분말 사출성형과 젤 캐스팅 기술이 개발되어 왔다. 두 공정 모두 최근의 등적 건조 공정 개념에 부합하는 것으로 세라믹 제조 공정 (혼합이나 성형 공정 중의 건조공정) 중에 액상/고상 분리가 수반하는 제반 문제에 대한 해결책을 제공할 것으로 예상된다. 고상/액상 분리공정에는 일단 외력에 의한 액상매체의 유동이 수반되며, 이러한 액상매체의 유동은 시간과 위치에 따른 분말 충전속도의 변화를 비롯한 건조 수축을 수반하게 된다. 이와 같은 고상/액상 분리 공정은 성형체 내의 불균일성, 구성물질 편석, 그리고 최종적으로 조대 결함으로까지 발전할 수 있다. 따라서, 등적 건조 공정은 액상매체의 유동을 방지하여 응력구배와 부피변화를 억제한 상태에서 구성 물질의 분포상태를 유지하면서 혼합물 또는 성형체의 강도를 발현시킨 다음 액상매체를 제거하는 공정 개념이다.

이러한 공정 개념의 가장 대표적인 예가 젤 캐스팅이라 할 수 있다. 그러나, 젤 캐스팅의 세부적인 사항들은 대량생산을 전제로 한 세라믹 분말공정에 적용하기에는 아직도 많은 문제점을 내포하고 있는 실정이다. 예를 들면, 화학적 젤화 반응은 단량체로부터 출발하여 중합 반응을 거쳐 전체 부품의 형상과 치수를 구현하는 공정으로 중합반응 속도의 제어와 반응열의 조절이 매우 중요하다. 충분한 성형체의 강도가 구현된 상태에서 액상매체의 이동이 일어나야 하므로 중합반응 속도의 조절은 매우 중요한 공정 인자로 작용한다. 이외에도 몰드로부터 부품을 제거하는 탈형을 용이하게 할 수 있는 몰드 재료의 선택이 중요하고, 일반적으로 건조 중의 수축율이 보통 2-3% 이하로 발생하는 것으로 보고되고 있다. 따라서, 소형 복잡형상의 부품을 제조하는데는 충분한 잠재력을 가지고 있지만, 대형 세라믹스 부품을 제조하는데 적용하기에는 2-3%의 부피수축도 허용하기 어려운 수치이다.

2. 반응소결기술

반응소결기술은 매우 오래된 기술로서 세라믹스의 경제적인 제조가 실형상 제조에 달려있다는 판단하에 1980년대 초 이래 재조명되고 있는 기술이다. 특히, 반응소결은 소결 수축이 거의 없기 때문에 치밀화를 위한 공정 조제를 사용할 필요가 없어 고순도 세라믹스 부품을 제조할 수 있는 큰 장점이 있다. 세라믹스의 반응소결 기술은 크게 고상-기상 반응과 고상-액상 반응을 이용한 두 가지 경우로 나눌 수 있으며, 고상-기상 반응의 예는 RBSN (반응소결 질화규소), RBAO (반응소결 알루미늄

나), RBM (반응소결 물라이트), RBAN (반응소결 질화알루미늄) 등이 있으며, 고상-액상 반응의 예는 RBSC (반응소결 탄화규소) 등이 있다.

ORNL은 마이크로파 소결에 의한 RBSN의 제조를 시도하고 있으며, Northwestern 대학은 반응속도 조절을 통한 발열량 제어에 의하여 미세구조를 제어하면서도 소결 시간을 단축하기 위하여 노력하고 있다. 독일의 Hamburg 대학의 N. Claussen은 Al_2O_3/Al 복합체를 산화/소결시켜 치밀한 RBAO를 얻을 수 있으며, SiC, $ZrSiO_4$, Nb 등의 이차상을 첨가하여 소결 수축률이 약 4% 이하인 저수축 반응소결 복합재료를 얻었다.[12] RBSN이나 RBAO 모두 고상-기상 반응을 위주인 공정으로 대표적인 공정결함은 반응열 (발열반응임)에 의한 규소나 알루미늄의 용융/응집이며, 최종소결 미세구조에서는 미반응 응집체나 조대기공으로 나타나는 공통점을 가지고 있다. 따라서, 대부분의 연구가 이러한 공정결함을 제거하는데 집중되고 있다.

Argonne National Lab.은 다공성 비정질 탄소를 이용하여 RBSC(반응소결 탄화규소)의 실험상 제조가 가능하다고 보고하고 있으며, MIT는 반응소결 과정에서 복합화에 의하여 잔류 규소를 고온안정 금속간 화합물로 변환시켜 RBSC계 소재의 사용 온도를 1600 °C 까지 상승시킬 수 있다고 보고한 바 있다. 이들은 탄화규소 분말을 결합하는 것이 아니라 반응 중에 탄화규소를 형성한다는 의미에서 이를 RFSC (Reaction Formed Silicon Carbide)라고 부른다.[13,14] MIT는 RBSC 공정중에 $MoSi_2$ 와 같은 금속간 화합물을 형성하여 잔류 규소가 없는 상태로 제조하는데 성공하였으며, 이를 통하여 RBSC의 고온 안정성을 1350 °C에서 1600 °C까지 확장시킬 수 있다고 보고하였다. 그러나, 다공성 비정질 탄소의 제조 공정 중 열분해 탄화온도 (≈ 400 °C)와 반응소결온도 (≈ 1400 °C) 사이에서 수축율이 약 30%에 이르기 때문에 부품의 형상이 삼차원적으로 복잡하고 크기가 큰 경우 공정 결함이 없는 부품 제조는 어려울 것으로 예상된다.

반응소결에 관한 활발한 연구개발에도 불구하고 반응소결 탄화규소의 주된 공정 결함은 여전히 원료 분말의 충전 결함에 기인하는 불완전 침윤, 성형체 균열을 채운 조대한 잔류 규소 포켓, 불균일한 크기의 잔류 규소 포켓, 그리고 탄소원 분말의 불균일 분포에 기인하는 조대 잔류 기공 등이 주종을 이루고 있다. 특히, 반응 소결 탄화규소 제조에 사용되는 원료 분말이 넓은 입도분포를 가지는 탄화규소와 미세한 카본 블랙과 같은 탄소 분말일 경우 물리화학적 균일도를 유지하면서 높은 충전밀도를 가지는 성형체의 제조가 대형 부품의 실험상 제조를 위한 선결 조건이다.

반응침윤과 관련하여 최근에 보고된 두가지 중요한 공정 기술로 탄화규소 분말 칼럼과 규소 분말 칼럼을 인접하게 두고 유도가열에 의하여 규소를 용융하여 탄화규소 칼럼으로 침투시키는 Inex 공정과 용융 규소 용기에서 모세관을 통하여 부품 성형체까지 이송하는 모세관 공급 공정이 있다. 이들 공정은 부품 성형체를 용융 규소 용기에 담가서 반응 침윤을 하는 종래의 방식에 비해서는 한 단계 발전한 형태이긴 하지만, 전자는 잔류 규소량의 조정이 어렵고, 후자는 장치의 투자비 및 유지비가 비교적 높은 단점을 가지고 있다. 따라서, 경제적인 제조를 위해서는 용융 규소의 효율적인 공급 방법에 대한 연구도 필수적이라 할 수 있다.

제 2 절 국내 기술개발 현황

1. 실형상 성형기술

국내에서도 실형상 성형기술에 대한 연구개발은 1989년 이후 KIST(본 연구팀)이 세라믹사출성형 연구를 시작한 이래 꾸준히 지속되어 오고 있다. 특히, 1992년 선도기술사업에 의하여 KIST의 세라믹 사출성형과 RIST의 금속사출성형 과제가 열가소성 수지를 사용하여 복잡한 형상을 가지는 소형부품 (피스톤 발브, 타보차저로타, 초경재료 등) 제조공정을 개발한 바 있다. 셀룰로오스계 결합제를 이용한 열적 젤화 (thermal gellation)와 이미드계 결합제를 이용한 화학적 젤화 (chemical gellation)를 통한 젤 캐스팅 기술이 대학과 연구소에서 수행된 바 있으나 기초연구의 수준으로 형상이 비교적 단순한 소형부품인 것으로 알려져 있다. 대형 세라믹스 부품과 관련한 연구로는 본 연구팀에서 1997년 이래 산업기반기술사업으로 수행한 열경화 몰딩에 의한 반도체 공정용 대형 반응관 튜브의 개발이 엄격한 의미에서 파인 세라믹스 분야에 적용된 유일한 시도인 것으로 사료된다.

2. 반응소결기술

국내에서도 반응소결은 실형상 제조를 위한 해결책의 하나로 인식되면서 지난 10년여에 걸쳐 많은 연구개발 노력이 이루어지고 있다. 대표적인 연구사례는 한국기계연구원의 RBSN (반응소결 질화규소) 연구로서, 질화규소는 물론 탄화규소 강화

복합재료에도 응용하여 가스압 소결 후의 치밀한 소결체가 우수한 물성을 가진다고 보고한 바 있다. KIST의 본 연구팀도 가속 질화공정과 가스압 소결에 의하여 치밀한 GPS-RBSN을 개발한 바 있다. 본 연구실에서 개발한 가속 질화공정은 RBSN에서 선호하는 고상-기상 반응을 최대한 유지하면서도 액상응집에 의한 결함을 억제하는 기술로서 가스압 소결 후 약 800 MPa의 평균강도와 와이블 계수가 약 15인 결과를 얻은 바 있다. RBSC의 경우 에너지 연구소, 한양대, KIST(본 연구실)에서 꾸준히 연구되어 오고 있으며, 에너지 연구소와 한양대는 복합화를 통한 RBSC의 기계적 물성(인성)과 내산화성 향상 연구를 하였다. KIST에서는 RBSC의 물성향상 연구와 함께 대형부품의 연속 제조공정에 관한 연구를 수행하여 대형 방열·반응관의 시제품 제조에 성공한 바 있다.

제 3 절 국내외 현황 대비 본 연구개발 결과의 중요성

1. 실형상 성형 기술

본 연구개발과제에서 얻은 실형상 성형에 관한 연구결과는 두 가지의 핵심 사항으로 요약할 수 있다. 하나는 분말의 종류, 형상 분포, 입도 분포와 같은 분말의 물리·특성에 상관없이 균일한 충전구조를 가지는 분말의 실형상 성형이 가능하다는 것이고, 다른 하나는 성형체의 후속 공정을 고려하여 첨가하는 결합제의 종류와 함량에 상관없이 결합제의 균일한 분포를 유지한 채 실형상 성형을 할 수 있다는 점이다. 본 연구개발과제의 실형상 성형 기술은 지금까지 분말 성형 공정에서 개발하고자 하는 궁극적인 목표인 높은 충전밀도와 균일한 구성물질의 분포를 가진 물리·화학적으로 균일한 대형 세라믹스 부품의 성형체를 가장 효율적이고 경제적으로 얻을 수 있는 기술이라고 판단된다.

충전 기본 단위가 일차입자이거나 이차입자(과립)인 경우에도 습식 및 건식 공정을 공히 사용할 수 있는 공정 개념을 제조하고, 나노미터에서 밀리미터에 이르는 폭넓은 스케일의 혼합 분말을 처리할 수 있는 실형상 성형공정의 한 전형을 제시하고 있다. 특히, 열경화성 수지계를 사용하는 특성상 성형체간의 접합이 훨씬 용이해짐으로써 거의 모든 형상과 크기의 부품에 대한 대응력을 가진 실형상 성형기술을 확보하였다고 할 수 있다. 지금까지 국내외에서 개발된 대부분의 실형상 성형기술이 습식공정을 기반으로 하는 반면, 본 연구개발의 결과는 습식과 함께 건식공정에

서도 동일한 효과를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 경제성 측면에서는 다른 어떤 공정보다도 우수하다고 할 수 있다.

또한, 멀티 스케일 브리징이 중요해지고 있는 나노분말 공정의 현실을 감안할 때 본 연구개발과제의 결과는 나노 시대에 더욱 중요한 공정기술로 자리잡아 나갈 것으로 판단된다.

2. 반응소결 탄화규소 기술

본 연구개발과제에서 개발한 자유위치 접촉식 용융 규소 공급 방식은 두 가지 점에서 혁신적인 공정기술이다. 하나는 성형체의 형상이나 크기에 상관없이 어떤 위치에서도 용융 규소를 공급할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 다른 하나는 용융 규소의 공급원 자체가 모세관에 의하여 제어되기 때문에 전체 성형체에 걸쳐 균일한 용융 규소의 공급이 가능하다. 또한, 본 연구과제에서 개발한 방법은 매우 미세한 탄소 분말을 원료 분말로 사용할 수 있기 때문에 짧은 시간에 반응을 완결할 수 있을 뿐만 아니라 잔류 규소의 포켓 크기를 최소화함으로써 반응소결 탄화규소 소재 자체의 기계적 물성을 향상시키고 신뢰성있는 부품의 제조를 가능하게 한다.

상기한 소재적인 측면의 장비 측면에서 살펴보면, 독립적인 용융 규소 공급 장치가 불필요하여 장비 투자비를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 용융 규소의 용융 용기나 모세관 이송로와 같은 고순도 흑연 소모품이 불필요하기 때문에 유지비도 거의 필요없는 경제적인 공정이다. 반응 측면에서는 접촉식이기 때문에 복수의 용융 규소 공급원을 동시에 사용할 수 있으며, 대면적 반응침윤과 최단 침투 거리를 보장할 수 있기 때문에 공정시간을 대폭적으로 단축할 수 있다.

3. 실형상 제조기술

상기한 실형상 성형과 반응 소결 탄화규소 기술과 함께 실형상 제조기술을 구성하는 또 하나의 핵심기술이 접합공정기술이다. 본 연구과제에서는 성형체 접합은 물론 소결체 접합에 대한 공정 최적화를 시도하였으며, 각각의 경우에 필요한 페이스트의 조성과 접합 조건을 확인하고 공정 대응 능력을 확보하였다. 지금까지 보고된 접합 강도 보다 월등히 우수한 특성을 나타내고 있으며, 이미 2항에서 설명한 복수의 용융 규소 공급원을 이용할 경우 웨이퍼 캐리어와 같은 복잡 형상의 부품을

단일 반응침윤 공정으로 제조할 수 있는 방법이다.

본 과제의 세라믹스 실형상 제조기술은 지금까지 극심한 기계 가공에 의존해 왔던 대형 세라믹스 부품의 제조 공정을 혁신적으로 개선할 수 있는 기술로서 상업적 응용 차원에서 세부기술의 통합적인 공정설계가 이루어진 결과라고 볼 수 있다.

제 4 절. 앞으로의 전망

세라믹스 부품은 우수한 고온물성에도 불구하고 경제적인 제조기술의 부족으로 시장성을 확보하는데 큰 어려움을 겪고 있다. 본 과제에서는 열경화 몰딩과 반응소결의 두 가지 공정기술을 결합한 실형상 제조기술을 개발함으로써 전 공정단계에 걸친 부품수축을 없앨 수 있어 향후 세라믹스 부품의 경제적인 제조가 가능할 것으로 기대된다. 선진국에서 추진하고 있는 경쟁기술인 젤캐스팅 기술의 상업화 성공 여부에 따라 달라지겠지만, 삼차원적으로 매우 복잡한 형상을 가지고 대형부품의 경우 본 연구팀이 개발한 제조기술은 여타 기술의 추종을 불허할 것으로 자신한다. 특히, 본 연구에서 수행한 실형상 제조기술은 실형상 성형을 위한 고가의 대형장비를 필요로 하지 않으며 건조/탈지 결합이 거의 없어 높은 생산수율이 예상되기 때문에 상용화의 장벽인 높은 생산단가를 혁신적으로 감소시킬 수 있을 것이다. 이러한 초기 시설 투자비의 절감과 생산단가 저감에 의하여 국내 업체의 시장진입을 용이하게 할 뿐만 아니라 국제경쟁력을 가지는 부품제조가 가능할 것이다.

여 백

제 3 장 . 연구개발 수행 내용 및 결과

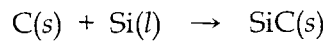
제 1 절. 분말 트랜스퍼 몰딩

1. 분말트랜스퍼 몰딩에서의 제어인자

가. 반응소결 탄화규소

반응소결 탄화규소는 SiC와 C 혼합 분말을 사용한 성형체를 준비하는 과정으로부터 출발한다. 이때 C의 공급원으로 흔히 유기 결합제가 사용될 수 있기 때문에 SiC/C 성형체는 압출성형, 사출성형이나 왁스보조 가압성형 등의 다양한 방법으로 제조할 수 있는데, 탄소의 공급원으로 사용되는 대표적인 물질은 흑연, 카본블랙, 에폭시 또는 페놀 수지, 당류(polysaccharide) 및 왁스 등이며 이를 고온에서 열분해하여 사용한다. 한편 고분자 수지로 코팅된 분말의 슬러리를 이장성형(slip casting)하여 SiC/C 성형체를 얻은 경우도 있다.

반응소결 탄화규소의 제조공정에서 중요한 고려 사항을 요약하면 다음과 같다. 반응소결시 아래 식과 같이 성형체 내의 탄소(C)가 외부로부터 침윤되는 용융 규소(Si)와 반응하여 탄화규소(SiC)를 형성할 때 초기 탄소부피의 2.3 배로 부피 팽창한다.



이러한 공정으로 소결시 발생하는 수축을 억제하고 치밀화시킬 수 있다. 이 때 성형체의 기공부피가 침윤 공정 중 생성된 탄화규소의 부피보다 커야만 침윤 채널의 조기 폐쇄를 방지하며 반응을 완결시킬 수 있다. 이를 고려하여 1% 이하의 잔류 규소를 가지는 치밀한 반응소결 탄화규소를 얻는데 필요한 최적 기공경은 0.5 - 2.0 μ m인 것으로 보고되었다.[15] 한편 반응침윤 탄화규소 제조 공정의 어려움은 반응 후 적심각 변화에서 기인하는데, 열분해 탄소에 대한 용융 규소의 적심각은 거의 0°에 가까워 침투가 용이하지만, Si나 SiO 기체의 증기압과 침윤온도에 따라 적심각은 크게 달라질 수 있다.[16,17] 특히, 탄화규소에 대한 용융 규소의 적심각이 약 30-40°이기 때문에 용융 규소의 침윤에 앞서 탄소 입자 표면에 SiC 막이 먼저 형성되는 것을 방지하여야 용융 규소의 침투가 방해받지 않아 전체 시편에 걸쳐 반응이 완결될 수 있다.

본 과제에서 개발하고자 하는 탄화규소계 웨이퍼 캐리어에서도 반응침윤 공정에서 요구되는 적심성, 침윤속도 및 침윤거리를 고려한 구성입자의 표면화학과 기공경 분포를 만족하는 것은 물론 각 세부 공정에서 발생하는 응력을 최소화하기 위하여 수축율을 거의 제로 상태로 유지하는 것이 중요하다. 또한, 입자의 표면화학에 따라 변화되는 적심각과 기공경 분포에 기인하는 침윤속도 및 모세관력 차에 의한 응력 분포에 대응하여 침윤공정 동안 형상을 유지할 수 있는 성형체의 강도 유지도 필수적이다.

나. 원료분말의 입도조정

성형체의 균일한 충전구조를 위해서는 분말특성과 분산 및 성형조건의 최적화가 필요하다. 분말특성 측면에서는 잔류 규소의 양을 최소화하기 위하여 혼합물에서 차지하는 분말의 고상 부피 분율을 극대화하여야 하지만, 분말입자의 충전과정에서 요구되는 유동성을 확보하기 위해 공극 또한 필요하다. 한편, 분말특성과 입도 분포는 성형중의 유동성에도 영향을 주지만, 성형체의 기공경 분포를 결정하기 때문에 만약 기공경 분포가 균일하지 못하다면, 건조 및 탈지과정 중의 모세관 유동과 반응침윤 중에 용융 규소에 의한 모세관력의 불균형을 초래할 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 입자 충전 밀도와 균일한 기공경 분포를 얻기 위하여 출발분말의 입도를 다중분포로 구성하였다.

출발분말의 다중분포는 충전밀도를 극대화하는 필요조건은 되지만 충분조건은 될 수 없다. 따라서 균일한 분산 및 혼합과 함께 최적의 충전 조건을 유도하는 것이 필요한데, 이는 입자/수지용액의 계면제어와 최적 고상 부피 분율을 유지하여 입자 충전에서 발생할 수 있는 다중분포 원료분말의 입자 분리를 방지하여야 가능하다. 한편 결합제로 열경화성 수지를 사용함으로써 성형 및 건조 중의 수축을 제거하여 치수 및 형상 안정성을 확보하게 하여야 한다.

다. 결합제 특성의 조정

혼합물의 유동성 및 성형체의 기공경 분포를 고려한 원료분말의 물리적 특성 고려와 함께 전 공정에 걸쳐 형상을 유지하고 치수안정성을 확보하기 위하여 성형체

의 강도 유지 대책이 필요하다. 공정중의 응력발생은 대부분 시편이 수축되는 공정에서 발생하는데, 대표적인 응력발생 공정은 건조, 탈지, 소결 공정이라 할 수 있다. 즉, 반응소결 탄화규소 발열체를 제조하기 위해서 성형체는 상온에서부터 반응침윤이 가능한 1410°C까지 모든 응력발생기구에 대응할 수 있는 강도를 유지하여야 한다. 반응소결 탄화규소의 제조를 위하여 가장 이상적인 결합제는 저온에서는 유기 고분자에 의한 결합력에 의존하지만 고온에서는 열분해 잔류물인 탄소에 의한 결합력을 활용할 수 있으며 높은 잔탄율을 가지는 열경화성 수지 결합제가 바람직하다.

열경화성 수지를 사용할 때 주의하여야 할 사항은 열처리 과정에서 열경화성 수지는 열분해 과정을 거쳐야 한다는 점이다. 열가소성 수지와는 달리 열경화성 수지는 모세관 유동 과정 없이 바로 열분해에 의하여 반응기체를 방출하기 때문에 이를 대비한 기공구조의 제어가 필수적이다. 특히, 이러한 기공구조의 제어는 후속 반응침윤 공정에서 불완전 침윤에 의한 조대 기공 발생을 억제하기 위해서도 필요하다. 열경화성 수지 결합제의 기공구조 제어를 위하여 다공성 유리질 탄소(glassy carbon)의 접근법을 사용하였다. 유리질 탄소의 기공구조는 열경화성 수지에 대한 열가소성 유기 분자의 분자량과 첨가량, 그리고 열경화성 수지의 경화속도에 의하여 조절할 수 있다. 열경화성 수지와 열가소성 수지로 구성된 고분자 혼합물은 열경화성 수지의 중합반응에 의하여 액체상태에서 상분리가 일어나며, 이러한 상분리 현상은 적정 조성과 중합속도에서 열경화성 수지와 열가소성 수지가 상호 연결된 이중연결구조(duplex structure)를 구현할 수 있다. Figure 6에 이러한 구조의 모식도를 표현하였다. 결합제의 이동도가 거의 없는 상태에서 열경화성 수지의 최종 경화처리를 함으로써 열경화성 수지에 의한 성형체 강도 발현이 가능하다.

결합제 혼합물은 중합도에 따라 다르지만 원칙적으로 높은 변형능을 가지기 때문에 외부 응력에 대한 반응은 점탄성 거동, 즉 순간적인 탄성변형과 시간 의존성의 점성변형으로 나타난다. 경화처리에 의하여 열경화성 수지가 크로스 링킹됨에 따라 결합제 혼합물은 점차적으로 탄성적으로 변하며, 열가소성 수지는 혼합물 내에서의 분자 이동도(molecular mobility)와 열경화성 수지의 경화속도에 따라 상분리 현상이 진행되며, 이러한 상분리 현상이 경화처리 완료 후의 미세구조와 최종적인 기공구조를 결정한다. 그러나 상분리를 수반한 경화 공정에서도 선수축이 일어나기 때문에 결합제 조성, 경화속도, 비수축성 분말의 부피분율 등의 인자를 조정함으로써 수축을 제로 상태의 성형체를 얻는 조건을 확립하여야 한다.

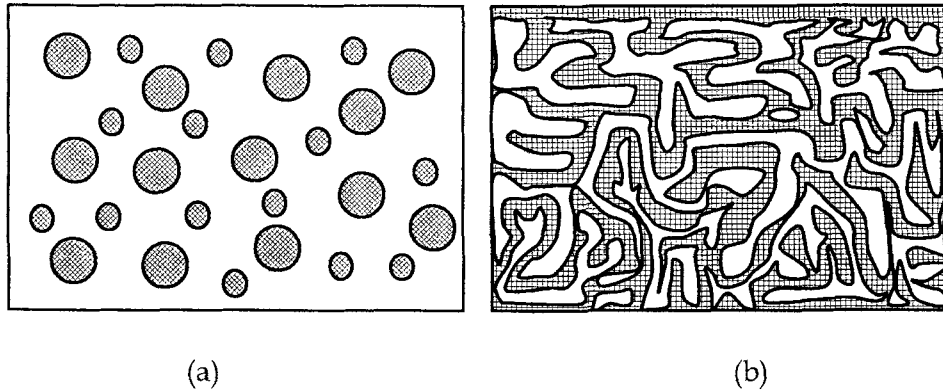


Fig. 6. Schematic diagram of phase separated microstructure of glassy carbons (a) isolated glycol-rich(white area) and resin-rich phase(dark region) (b) interconnected duplex structure

라. 탈지 및 소결 수축율의 조정

이중연결구조를 가지는 성형체 결합제 시스템을 가열하여 열가소성 수지를 경화온도 보다 약간 높은 온도에서 모세관 유동으로 제거하고, 전 시편에 걸쳐 연결기공을 유도함으로써 후속 열경화성 수지의 열분해 탈지가 가능해진다. 열경화성 수지의 열분해를 비활성 기체에서 수행함으로써 잔탄량을 극대화할 수 있으며, 잔류 탄소는 약 400°C에서 치밀화가 진행되기 시작하여 성형체의 강도는 더욱 증가하게 되며 1100 - 1200°C에서 최대 밀도에 이르게 된다. Figure 7은 phenol-formaldehyde resin의 열탄화 밀도를 나타낸 것이다.[18] 잔류탄소의 치밀화는 400°C부터 시작하여 약 1200°C에서 최대 밀도를 가짐을 알 수 있다. 따라서, 요구되는 성형체의 강도에 따라, 혹은 후속공정의 필요에 따라 탄화 및 치밀화 온도를 조정할 수 있다. 그림에서와 같이 열처리 온도가 상승함에 따라 비정질 탄소의 치밀화가 진행되어 강도증가에는 도움이 되지만, 치밀화에 수반되는 수축율을 제어할 필요가 있다.

비정질 탄소의 치밀화에 따른 소결수축을 제어하기 위하여 본 연구개발에서는 불균일 소결현상을 적극적으로 활용하였다. 즉, 비정질 탄소의 치밀화가 활발한 온도 구간에서 탄화규소의 치밀화는 거의 없기 때문에 탄화규소 입자의 네트워크 구조를 이용하여 비정질 탄소의 소결 현상을 철저히 국부적인 현상으로 제어하는 것

이다. Lange 등의[19] 네트워크 모델에 의하면 난소결성 입자분율과 지지상의 소결성에 대한 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\rho_c = \rho_o \left\{ 1 - \epsilon_m \left(1 - \left(\frac{1}{a} \right) \left(\frac{f}{s} \right)^{1/3} \right) \right\}^{-3}$$

여기서 ρ_c 와 ρ_o 는 소결 및 성형밀도, ϵ_m 은 지지상의 수축율, f 는 난소결성 입자의 부피분율, s 는 네트워크 구조를 형성하는 난소결성 입자의 임계 부피분율, a 는 난소결성 입자간의 거리를 정의하는 상수이다. 난소결성 입자가 네트워크 구조를 형성할 때 지지상의 치밀화는 입자 간극 사이에서 매우 국부적으로 진행되고 소결응력에 대응하는 반응력에 의하여 치밀화 자체도 방향성을 가지는 특징이 있다. 이러한 경향은 기공경을 확대하는 효과를 줄 수 있기 때문에 원료분말의 입경이 미세한 경우 치밀화 거동의 제어에 의해서도 반응침윤 결함을 줄이는 것이 가능할 것으로 판단된다.

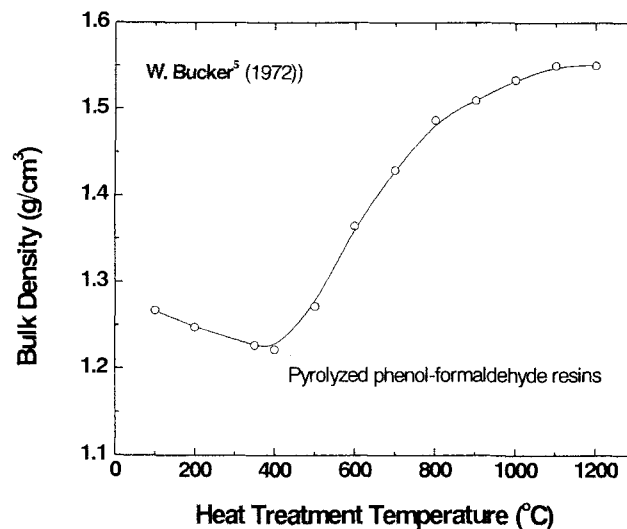


Fig. 7. Density of a phenol-formaldehyde-derived glassy carbon as a function of pyrolysis temperature.[18]

마. 반응 소결 탄화규소의 기계적 물성

반응소결 탄화규소의 탄소 공급원으로 유리질 탄소를 사용하는 경우 적은 비용으로 실험상 제조가 가능하고 강도와 인성이 증진되며 소결체 내의 잔류 규소 함량을 낮출 수 있고 미세구조 조절이 가능하다는 장점이 있다. 다공성 유리질 탄소 성형체의 기공경은 $1\mu\text{m}$ 정도이고 출발 조성에 따라 탄소 성형체의 미세구조를 변화시킬 수 있기 때문에 소결체의 미세구조 조절이 가능하다. 또한 탄소 성형체에 용융 규소를 침윤시킬 때 규소에 Mo, Nb를 첨가하여 반응시키면 강도와 파괴 인성이 증진된다는 보고도 있다. M. Singh은 5 at%의 Nb를 첨가하였을 때 상용 반응소결 탄화규소의 파괴인성 약 $2.5 \text{ MPam}^{1/2}$ 보다 50% 정도 증가된 $3.7 \text{ MPam}^{1/2}$ 을 얻었다고 하였다. 또한 상온 곡강도도 1.4~2.3 배에 달하는 것으로 보고하였다.[20] 고온 곡강도 또한, 1370°C 까지 유지된다고 하였다.[21]

다공성 유리질 탄소 성형체에 용융 규소를 침윤시킬 때 반응 온도와 시간은 중요한 변수가 된다. 탄소원으로 분말을 사용할 경우 통상 소결 온도가 1500°C 이상인데 비하여 다공성 유리질 탄소를 탄소원으로 사용할 경우 1450°C 이하의 온도에서도 수 분 이내에 충분한 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. Y.-M. Chiang 등[22]은 3.2 mol%의 Mo를 Si melt에 첨가하여 1420°C 에서 반응시켜 fine-grained SiC를 제조한 반면 1530°C 에서 반응시킨 시편의 경우 열응력 결함이 발생하였으며, 이러한 결함은 용융 규소가 완전히 침윤되지 않은 시편에서 주로 관찰된다고 하였다. 규소와 탄소가 반응하여 탄화규소를 생성하는 반응은 급격한 발열 반응이어서 실제 온도는 1500°C 이상일 것이므로 반응속도를 낮추어야 결함이 없는 소결체를 만들 수 있다. 본 연구에서는 성형체가 미세 다공성 비정질 탄소로 만들어진 것이 아니라 분말과 비정질 탄소로 이루어진 혼합물이기 때문에 소결온도는 $1450\sim 1500^\circ\text{C}$ 범위를 유지하여야 할 것이다.

2. 제조방법

가. 원료

골격을 이루는 구조재료인 탄화규소는 충분히 높은 충진율을 얻기 위해 3 가지 크기의 분말을 혼합하여 사용하였는데 각각의 입자평균크기는 150, 35, $5\mu\text{m}$ (Showa Denko, GC#100, GC#400, GC#2500, Japan) 이었다. 사용한 분말의 입자크기에 따른 탄화규소의 비표면적은 Table 3과 같다. 성형체의 결합제 역할을 수행하며 동시에 탄소원으로 작용하도록 액상형태의 열가소성 수지로는 Ethylene glycol,

Buthanol (Junsei, GR), 열경화성수지로는 2-Furylmethanol (Junsei, EP), Furfuryl alcohol resin(KF-975, 980, Kolon Chemical Co. Ltd)을 혼합하여 사용하였으며 고상의 수지를 첨가하는 경우에는 Phenol (KNG-100, Kolon Chemicals Co Ltd)을 사용하였다. 액상수지의 분산제로서 Union Carbide사의 Triton X-100을 사용하였으며 촉매로 xylene sulfonic acid (KH-10, Kolon Chemical Co. Ltd)를 사용하였다.

Table 2. Specific surface area of used SiC powders.

SiC particle size (μm)	Specific surface area (m^2/g)
150	0.01
35	0.05
5	0.38

나. 성형체 제조

탄화규소를 일정조성으로 칭량하여 혼합하고, 액상수지도 칭량하여 탄화규소 분말과 혼합한 후, 임펠러를 사용한 교반기에서 충분히 혼합하였다. 혼합시에는 냉각조를 4 °C로 유지하여 혼합중 일어날 수 있는 점도의 변화나 경화를 방지하였다. 혼합물 내에 포획된 기포를 제거하기 위하여 혼합물을 10 mmHg 이하의 진공 중에서 20~30분 정도 1차 탈포하고, 실제 형상으로 제조된 성형 틀에 부은 후, 다시 2차 탈포공정을 거쳐 슬러리내에 존재하는 기포를 30~60분 정도 충분한 시간동안 제거하였다.

다공성 유리질 탄소의 경화는 사용하는 경화제에 따라 차이는 있지만 보통 40 °C 이상에서 진행되며, 70 °C 정도에서는 매우 빠른 경화속도를 보였다. 또한, 처음 혼합 단계에서는 glycol과 furfuryl alcohol이 균일하게 혼합된 상태로 존재하였지만 중합반응(polymerization)이 진행됨에 따라 glycol-rich phase와 furfuryl alcohol resin-rich phase로 상분리가 일어나도록 하였다. 탈포가 완료된 시편을 건조기에 넣어 경화(50 °C, 3시간) 시키고 서냉시킨 후 몰드에서 성형체를 분리하여, 시편을 70 °C에서 15시간 유지하여 완전 경화 및 폴리머화 시킨 후 다시 서냉하였다. 이 성형체를 다시 180~190 °C로 12시간 유지하여 탈지하였으며 탈지된 (이하 탈지체)

시편을 1~2 °C의 승온속도로 가열하여 400°C, 불활성가스(N₂ 또는 Ar) 분위기에서 3 시간 탄화시킨 후(이하 탄화체) 서냉하였다.

다. 소결체 제조

탄화되어 탄화규소와 탄소로 이루어진 탄화체를 진공분위기 1500 °C에서 반응소결하여 최종 소결체를 얻었다. 소결체의 미세조직은 광학현미경과 전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 조성의 선택

충전밀도가 높고 이로 인해 잔류 실리콘의 양이 적으며, 균일한 실리콘 용침을 구현할 수 있는 최적의 반응소결 탄화규소 조성비를 조사하기 위해, 준비된 3 가지의 입자크기를 갖는 탄화규소를 다양하게 배합하여 성형체를 제조하였다. 배합비를 다르게 할 경우 혼합물의 충전율, 기공구조 및 기계적 특성 등의 변화가 예상된다.

나. 고상 부피분율의 영향

고상 부피분율이 낮을 경우 액상의 부피가 상대적으로 증가하여 성형, 건조, 탄화를 거치는 동안 시편의 기공율은 증가한다. 또한 이 경우 적정량을 넘는 액상이 첨가되면 공정 중 시편 전체의 부피수축을 유발할 수도 있음을 시사한다. 고상 부피분율에 따른 이론적인 탄화체의 기공율과 이에 따른 최종 반응소결체의 상구성을 Fig. 8에 나타내었다. 고상부피분율이 증가하면 탄화체의 기공율은 선형적으로 감소하는데 이에 따라 소결시 침윤(infiltration)되는 실리콘의 양도 감소하게 되고, 탄소와 반응하여 탄화규소가 되고 남은 잔류 실리콘의 양도 감소하게 된다. 한편, 비표면적이 큰 탄화규소 분말은 상대적으로 입자크기가 커서 비표면적이 작은 입자에 비해 그 표면에 산화피막이 많이 형성되어 있다고 판단된다. 따라서 입자크기가 다른 분말을 사용하여 동일한 고상 부피분율로 성형하였을 경우, 탄화규소 표면에 형성된 실리콘 산화물은 용융 실리콘과의 적심성이 나쁘기 때문에 미세한 분말을 사용하는 경우에 불완전 침윤이 쉽게 발생할 수 있을 것으로 예상된다.

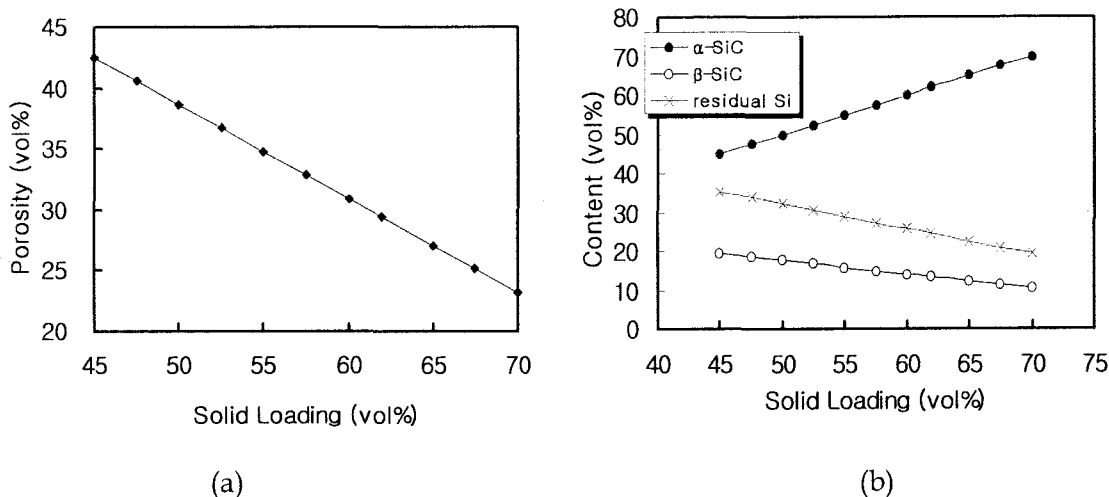


Fig. 8. Calculated results of effect of solid loading on (a) the porosity of pyrolyzed samples and (b) the phase analogy of reaction bonded samples.

고상 부피분율을 증가시키기 위해서 고상의 충전성을 향상시키는 방법이 있으며, 액상의 점도를 낮추는 것도 한 방법이다. 첫 번째 방법으로 적정한 탄화규소의 혼합비를 고려하여 충전밀도를 높여 고상 부피분율을 증가시키는 실험을 수행하였다. 실험에 앞서 사용되는 탄화규소의 충전 밀도를 측정하여 최대 충전 밀도를 계산하였는데, 충전 밀도가 다른 입자를 서로 혼합하였을 때의 최대 충전 밀도는 다음 식으로부터 구할 수 있다. [23]

$$Pf_{\max} = Pf_1 + (1 - Pf_1)Pf_2 + (1 - Pf_1)(1 - Pf_2)Pf_3 + (1 - Pf_1)(1 - Pf_2)(1 - Pf_3)Pf_4 + \dots$$

여기서 Pf 는 충전분율로 각각의 부피밀도/이론밀도이다. 또한 혼합물의 무게분율은 다음과 같이 표시된다.

$$f_i^w = W_i \div W_{\text{total}}$$

여기서 W_i 는 각각의 무게, $W_{\text{total}} = \sum W_i$ 이다. 각 원료의 충전밀도는 메스실린더를 사용하여 측정하였다. 측정된 충전밀도와 이를 이용하여 계산된 최대충전시의 분율은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Packing density of used SiC raw materials

Average particle size (μm)	충전밀도 (vol%)	최대충전시 무게분율 (%)
150	57	61
35	59	27
5	43	8

최대충전 밀도로 혼합할 경우, 성형가능한 조건에서 고상 부피분율을 62 vol%까지 높일 수 있었다. 각각의 고상부피분율에 따른 소결체의 상온 굽힘강도 값은 Table 4에 나타내었다. 고상 부피 분율이 높을수록 잔류 실리콘의 양은 감소하는 경향을 나타내었으며 본 실험에서와 같이 3가지 다른 크기의 탄화규소 분말을 사용하는 경우 도달할 수 있는 최소 잔류 실리콘의 양은 11.3 vol%이었다. 충전밀도의 증가에 따라 잔류실리콘의 양이 감소하는 경우, 상온 굽힘강도는 증가할 것으로 예상할 수 있으나 본 실험에서와 같이 충전밀도에 따른 강도변화가 없는 것은 실험을 수행한 고상부피분율의 범위가 이미 탄화규소 분말끼리의 접촉이 충분히 이루어져 잔류 실리콘에 의해 형성되는 pocket의 크기가 크게 변화하지 않는 범위이었기 때문으로 판단할 수 있다. 한편, 충전밀도의 증가에 의해 발생할 수 있는 불완전 침윤현상은 강도의 감소를 유발할 수 있는 가장 중요한 인자이긴 하나 미세조직 관찰 (Fig. 9 참고) 결과 충전밀도 증가에 따른 불완전 침윤의 흔적을 관찰할 수 없었던 점으로 미루어 보아 Table 4에서 나타난 충전밀도에 따른 강도의 변화를 설명하지는 못하는 것으로 판단된다. 고상부피분율이 각각 52 vol%인 경우와 62 vol%인 경우 소결체의 미세조직을 Fig. 9에 나타내었다. 고상부피분율이 낮은 경우 탄화규소입자 사이에 더 많은 양의 실리콘이 침윤되어 있는 것을 확인할 수 있다.

두 번째로 고상 부피분율을 높이기 위하여 액상 점도를 낮추었다. 현재 사용중인 액상의 구성성분의 함량에 따른 점도를 비교한 후, 일정한 고상 부피분율로 고상과 혼합, 소결하여 그 물성을 분석하였다. 액상은 크게 열경화성수지와 열가소성수지로 대별되는데 열가소성수지중의 X100, buthanol의 첨가유무와 열경화성 수지인 furfuryl alcohol, furfuryl alcohol resin의 비율에 따라 액상의 점도 변화가 예상되어 Table 5와 같이 액상혼합물을 준비하여 점도를 측정하였다. 점도 측정결과 Fig. 10

에 나타낸 바와 같이 부탄올을 첨가하지 않은 경우는 점도가 증가하였으며 X100을 첨가하지 않은 경우에는 점도가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 이와 같은 액상의 혼합종류와 방법에 따라 탄화체의 다공성 유리질 탄소의 미세구조 및 반응기구에도 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다. K. P. Constant 등[18]의 연구 결과에 의하면, 열가소성 수지의 분자량이 클수록 생성되는 탄소의 결정립 크기와 기공 크기가 감소하며, 열가소성 수지/열경화성 수지의 조성비가 40/60인 경우 열분해 탄소는 구형입자 형태로 존재하며 열가소성 수지/열경화성 수지의 조성비가 50/50이상일 경우 구형 탄소입자들이 불연속적으로 존재하는 미세구조를 보인다고 한 바 있다.

Table 4. Residual silicon and bending strength variation of the samples with different solid loadings.

Solid loading (vol%)	Residual Silicon (vol%)	Bending strength (MPa)
52	23.4	148
55	15.9	140
60	13.0	139
62	11.3	145

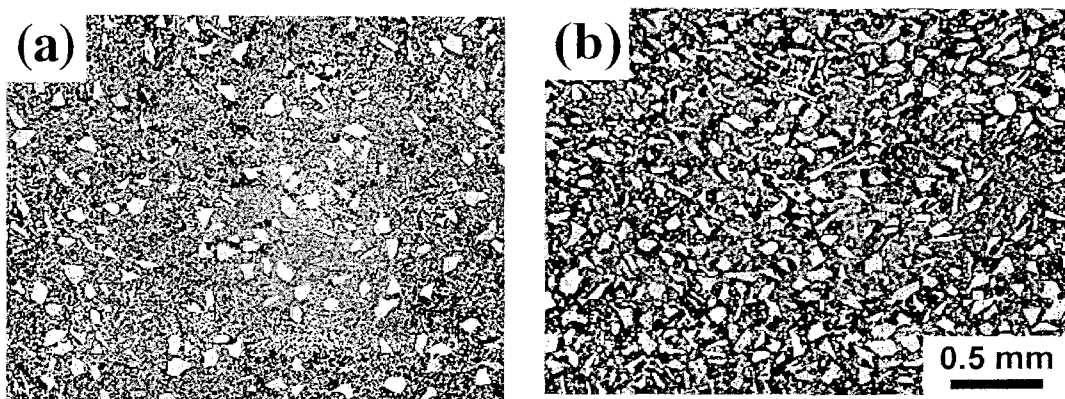


Fig. 9. Microstructure of sintered sample with (a) 52 vol% and (b) 62vol% solid loading.

Table 5. Batch composition of various forming liquids.

Sample	Content (wt%)				
	EG	X100	BuOH	FA	FR
S1	33.4	8.3	8.3	25	25
S2	33.4	8.3	8.3	12.5	37.5
S3	41.7	8.3	0	25	25
S4	41.7	8.3	0	12.5	37.5
S5	41.7	0	8.3	25	25
S6	41.7	0	8.3	12.5	37.5

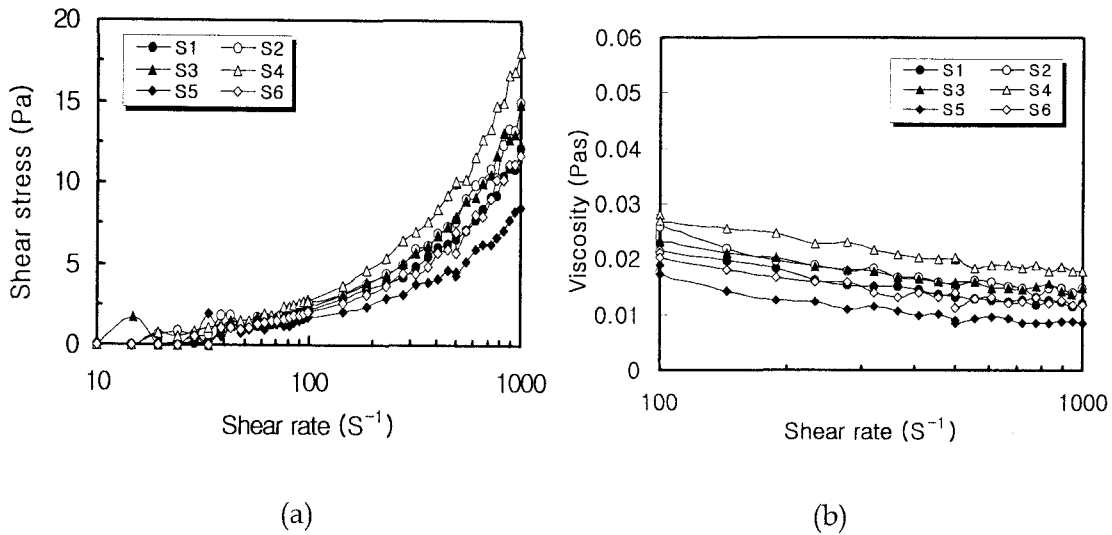


Fig. 10. Variation in (a) viscosities and (b) shear stresses of various testing solutions.

각각의 액상조성을 이용하여 고상부피분을 62 vol%로 하여 슬러리를 만든 후 7×4×40 mm 크기로 시편을 성형하였다. 각 공정을 거쳐 얻어진 탄화체와 소결체의 물성을 Table 6에 나타내었는데 열경화성수지 첨가시 2-furylmethanol, furfuryl alcohol resin의 혼합비에 따라 furfuryl alcohol resin이 많이 들어간 경우, 탄화체의 부피밀도가 증가하였는데 이는 furfuryl alcohol resin의 잔탄량이 커서 소결시 침윤된 실리콘이 탄화규소로 전이되는 비율이 높기 때문으로 판단된다. 강도의 편차가

10% 이상인 점으로 보아 반응소결된 시편의 결합을 이루는 SiC-SiC, SiC-Si의 결합력이 첨가된 액상의 조성보다는 슬러리의 균일도에 크게 영향을 받는 것으로 판단된다. Figure 11에 각각의 미세조직을 나타내었는데 미세구조는 액상의 조성에 관계없이 유사한 것을 알 수 있다. 즉 유리질 탄소를 사용한 경우에는 유리질 탄소의 형상이 시편의 기공 구조에 큰 영향을 주지 못하고 탄화규소 분말이 형성하는 기공구조가 전체적인 기공구조를 결정한다는 것을 시사한다.

Table 6. Physical properties of samples used various forming liquids.

Sample	Density(g/cm ³)		Porosity(%)		Bending strength (MPa)
	Before ^{*1}	After ^{*2}	Before ^{*1}	After ^{*2}	
S1	2.29	2.98	19.0	1.2	154.3±15.03
S2	2.31	2.99	21.3	1.3	139.0±5.55
S3	2.27	2.97	21.3	1.8	174.5±5.95
S4	2.31	2.94	20.7	2.2	140.0±14.44
S5	2.17	2.94	23.8	1.8	122.8±17.11
S6	2.28	2.96	21.3	1.6	154.2±12.55

*1 소결전 탄화제, *2 소결후

다. 흑연을 첨가한 경우의 충전율 변화

잔류 실리콘의 양을 최소화 하는 방안으로 반응소결에 참여하는 탄소의 공급을 증가시켜 반응 소결시 발생하는 실리콘의 탄화반응율을 높이는 방법이 있다. 그러나 열경화성 수지와 열가소성 수지의 탄화율은 한계가 있으므로 부가적으로 탄소를 첨가하여 성형체를 제조해야 할 필요가 있다. 본 실험에서는 잔류 실리콘을 탄화규소화하여 소모시킬 수 있도록 흑연(graphite)을 첨가하였다. 첨가물에 의한 영향을 정확하게 분석하기 위해서는 동일한 고상부피분율로 성형되어야 하지만 첨가물의 영향으로 고상부피분율이 다르게 제조될 가능성이 높는데, 이는 첨가물의 입자크기와 표면상태에 영향을 받는 것으로 카본블랙을 첨가하는 경우 밀도가 다른 원료에 비해 낮으므로 차지하는 부피가 커서 성형체 내의 탄화규소 골격의 부피분율이 급격히 감소하므로 이를 고려하여 부피가 상대적으로 작은 흑연을 선택한 것이다.

반응소결 중 새로운 탄화규소의 생성은 골격구조를 이루는 α -SiC의 입계가 β 상 생성의 seed 역할을 하여 α -SiC 계면에 β -SiC가 생성된다고 알려져 왔다. 그러나 최근 액상 실리콘이 탄소성분을 용융시켜 탄화규소화 한다는 이론이 많이 제기된 점에서 실리콘이 침윤된 부분에서도 탄화규소의 생성이 가능하다고 판단된다.

흑연분말 (-400 mesh)을 전체 고상부피에 대하여 부피비로 10, 20, 30, 40 vol%첨가하여 슬러리를 만든 후 $7 \times 4 \times 40$ mm의 크기로 성형하여 1500°C 에서 60 분간 소결하여 밀도, 기공율, 상온굽힘강도를 측정하였다. 흑연분말의 첨가량에 따른 소결체의 물성을 Table 7에 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 실제 시편에서도 고상부피분율은 흑연분말 첨가량에 따라 감소하였다. 한편, 소결시 탄소류와 반응하고 또한 반응후 남은 기공을 채우기 위한 실리콘의 양은 탄화체무게 기준으로 각각의 흑연 첨가량에 대하여 73, 91, 120, 149 wt%의 실리콘이 필요하지만 실제 침윤된 실리콘은 밀도로 판단하건데, 탄화체 무게 기준으로 43, 61, 69, 56 wt% 수준이었다. 따라서 실제 시편에서는 반응소결이 완전히 이루어지지 않아 흑연 분말이 모두 반응하지 않고 시편 내부에 국부적으로 흑연상태로 남아있을 것으로 추측된다. 탄소류와 실리콘의 완전한 반응을 유도하기 위해서는 입자크기가 작은 흑연을 첨가할 필요성이 있다. 그러나 입자크기가 작은 흑연을 사용하는 경우 입자크기가 큰 분말을 사용했을 경우에 비해 고상부피 분율의 감소가 더욱 크게 나타날 것을 예상할 수 있으므로 적절한 방법으로 보기는 어렵다. 각각의 시편에 대한 상온굽힘강도를 측정한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 대체로 첨가량에 따라 기계적 강도는 감소하였으며 흑연분말의 첨가로 슬러리의 불균일 혼합이 발생하여 그 편차가 큰 것을 알 수 있다.

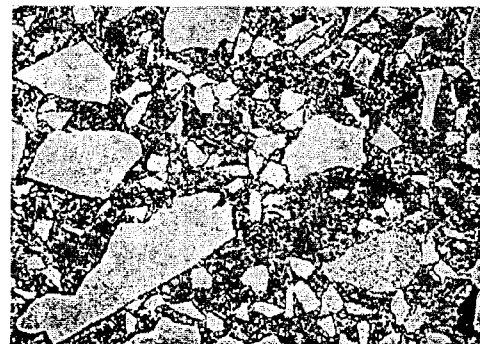
4. 결론

분말 트랜스퍼 몰딩을 이용하여 치밀한 반응소결 탄화규소를 제조하였다. 열가소성 수지와 열경화성 수지의 혼합 수지조성을 이용하여 3가지 입자크기의 탄화규소 분말을 골격으로 하여 성형하였으며 이때 최대 고상부피 분율은 62 vol%이었다. 소결한 반응소결체는 10 vol% 이상의 잔류 실리콘이 존재하였고, 잔류실리콘을 감소시키기 위하여 흑연을 잉여의 탄소 공급원으로 첨가하였으나 흑연이 첨가되는 경우 추가적인 고상부피분율의 감소와 불완전 침윤현상이 발생하였다. 잔류실리콘량의 최소화를 위해서는 우선적으로 고상부피분율이 증가함에 따라 발생하는 불균일 침

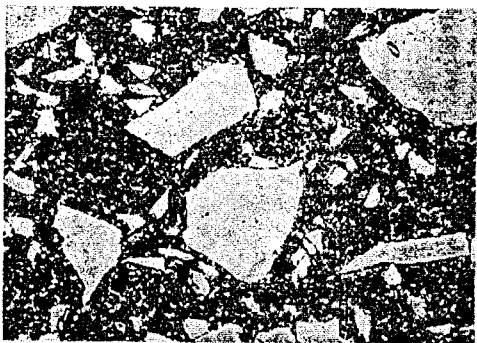
운현상을 개선할 수 있는 방안이 필요한 것으로 확인되었다.



(S1)



(S2)



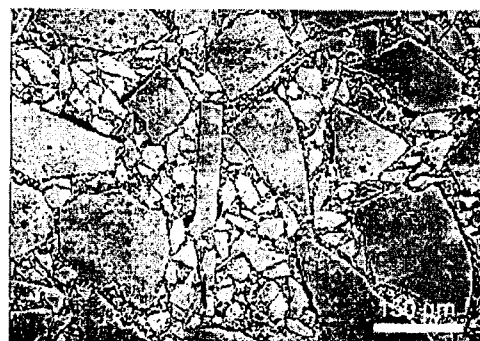
(S3)



(S4)



(S5)



(S6)

Fig. 11. Microstructures of samples pyrolyzed at 400°C for 1 h in N₂ with different forming liquids.

Table 7 Physical Properties of graphite added samples.

Graphite content (vol%)	Solid loading (vol%)	Density(g/cm)		Porosity(%)	
		Before ^{*1}	After ^{*2}	Before ^{*1}	After ^{*2}
0	62	2.29	2.98	19.0	1.2
10	52	1.96	2.77	23.1	7.5
20	50	1.91	3.01	22.9	1.5
30	45	1.78	2.67	20.8	10.0
40	42	1.68	2.55	21.7	9.3

*1 소결전 탄화체, *2 소결후

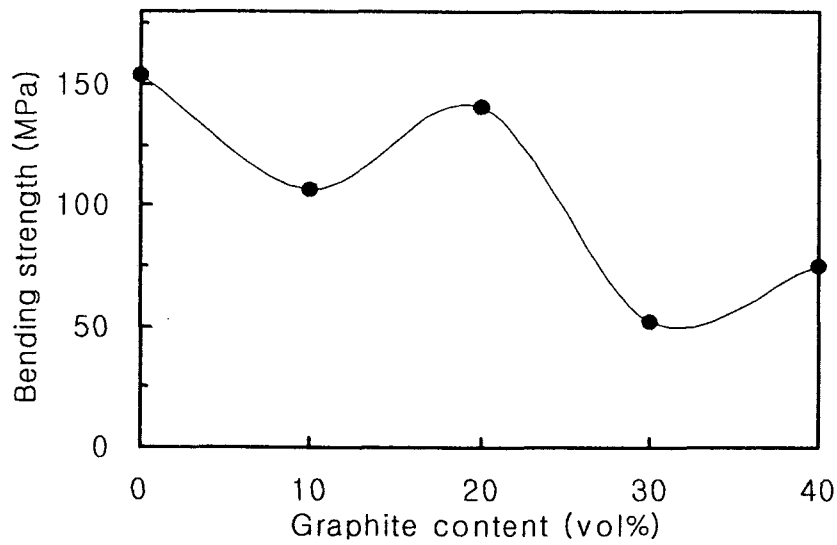


Fig. 10. Variation in bending strengths of graphite added samples.

제 2 절 분말 트랜스퍼 몰딩을 이용한 원심성형

1. 원심성형

가. 원심성형 공정

현탁액의 consolidation은 크게 기계적 구동력 및 화학적 구동력을 이용하는 공정으로 구분되며, 전자에는 가압여과, 원심성형 등이, 후자에는 주입 이장성형, 삼투성형 등이 포함된다. 기계적 구동력을 이용하는 공정은 기계적 부하에 의해 입자구조가 치밀한 구조로 응집되는 것으로, 가압여과에서는 외부의 기계적 부하가 가해지는 반면, 원심성형에서는 입자 또는 부피단위에 가해지는 힘이 작용한다. 성형중 현탁액이나 성형체에 가해지는 기계적 부하는 공간적으로 균일하지 않기 때문에 균일한 성형체를 얻기 위해서는 기계적 부하에 대한 입자구조의 거동을 이해하는 것이 중요하다.

원심성형시 현탁액과 잉여액(supernatant) 간의 경계선인 침강선단의 위치나 성형체의 밀도는 주어진 원심가속 또는 원심력에서 원심시간에 따라 증가하여 일정한 값을 가지게 되며, 이러한 일정한 값으로 근접하는 시간은 현탁액의 부피가 일정한 경우 고상입자의 부피분율이 높을수록 증가한다.[24] 또한 일정한 원심시간에서 측정된 원심 성형체의 밀도는 원심력에 따라 증가하다가 일정 원심력 이상에서는 동일한 값을 가진다. 이러한 원심성형 공정은 액상내 고상의 침강속도를 나타내는 Stokes 식을 이용하여 가장 간단하게 설명할 수 있다.

Bachmann 등 [25]은 함량이 5 ~ 25 wt%인 미세한 실리카 분말의 분산된 현탁액을 연속적으로 공급하여 고상입자를 퇴적 시킨 후, 일정농도의 현탁액이 외부로 방출되는 특수한 원심성형 실험을 하였다. 이러한 원심성형에서는 퇴적하는 속도 dm/dt 는 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{dm}{dt} = c_o Q X_y$$

여기서 C_o 는 현탁액의 농도, Q 는 원심성형기에서 공급되는 현탁액의 부피 flux, X_y 는 초기 현탁액의 고상입자 중 퇴적되는 비율로서 퇴적수율 또는 효율이다. 따라서 퇴적수율은 현탁액내 고상입자의 침강속도에 비례한다.

원심성형 중 현탁액내 입자의 침강속도는 액상용매에서 구형입자의 자유낙하를 묘사하는 Stokes 식의 구동력을 중력장 대신 원심력 a_c 를 사용해야 한다.

$$a_c = R^2\omega$$

여기서 R 은 원심기 로터축으로 부터의 거리, ω 는 원심기의 각속도 (angular velocity)이다. 따라서 원심성형시 입자의 침강속도 V_s 를 나타내는 Stokes 식은 다음과 같다.

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} \Delta\rho R(2\pi n)^2$$

여기서 r 은 입자크기, η 은 현탁액의 점도, $\Delta\rho$ 는 고상과 액상의 밀도차이다. Bachmann 등[25]은 실험범위 내에서 상기식이 예측하는 바와 같이 퇴적 수율은 각 속도의 제곱 또는 R 에 직선적으로 비례하는 것을 확인하였다.

그러나 Beyler 등 [24]은 0.2 ~ 0.5 μm 의 알루미늄 입자가 10 ~ 50 vol% 분산된 현탁액의 원심성형에서 10 vol% 현탁액의 초기 침강선단의 속도는 Stokes 식과 유사한 거동을 보이지만 나머지 경우에는 Stokes 식의 예측에 비해 훨씬 느리다는 것을 발견하였다. 이러한 차이의 원인으로 Stokes 식은 입자간의 작용이 없는 무한대 용매를 가정한데 반해 실제 사용되는 고농도 현탁액에서는 그러한 가정이 적용되지 않는 것을 지적할 수 있다. 고농도 현탁액에서 발생하는 입자간 상호작용을 반영하는 가장 일반적인 방법은 앞 식에 다음과 같은 혼잡 인자 (crowding factor), $h(S)$ 를 곱하는 방법이다.[26]

$$h(S) = \frac{3 + 4.5(S^{5/3} - S^{1/3}) - 3S^2}{3 + 2S^{5/3}}$$

여기서 S 는 고상분율이다. 반면 Beylier 등[24]은 침강선단에서의 현탁액의 거동을 다공체를 통한 액상흐름으로 가정하여 침강선단의 속도 V 를 다음과 같은 Kozeny 식을 사용하여 구하였다.

$$V = \frac{r^2}{36} K\eta \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \frac{dP}{dh}$$

여기서 K 는 약 5의 값을 가지는 상수, ϵ 및 h 는 각각 침강선단 부피단위의 기공분

울 및 높이를 나타내며, dP/dh 는 부피단위내의 압력구배이다. 이 압력구배는 부피 단위에 작용하는 원심력 및 부력 (buoyancy)으로부터 다음식과 같이 주어진다.

$$\frac{dP}{dh} = r\omega^2(1 - \epsilon)\Delta\rho$$

따라서 위 식의 침강선단속도 V 는 다음식에 의해 계산될 수 있다.

$$V = \frac{d^2\Delta\rho}{36K\mu} \frac{\epsilon^3}{1 - \epsilon} r\omega^3$$

위 식을 사용한 계산 결과는 40% 또는 50% 고농도 알루미늄 현탁액의 초기 침강 속도와는 일치하였으나 장시간 원심성형하는 경우 침강속도에 비해 큰 값을 보였다. Beylier 등은 사용된 알루미늄 입자크기의 다분산성(polydispersity)을 이러한 차이의 원인으로 지적하였다. 그러나 시간이 길어질수록 즉, 침강층의 높이가 증가할수록 계산값과 측정값의 차이가 증가하는 것은 침강선단의 구조가 모델에서 가정 한 일정한 기공율의 다공체이기 보다는 원심성형 시간에 따라 연속적으로 변하고 있는 것을 암시하는 것으로 판단된다.

Bergstrom 등[27] 은 입자간에 작용하는 힘이 서로 다른 알루미늄 현탁액의 원심 성형에서 원심시간 및 원심력에 따른 침강체 내 위치에 따른 고상부피분율을 측정 하였다. 상대적으로 입자간 작용력이 강한 결집된 현탁액은 짧은 원심시간에서 현탁액은 위로부터 투명한 잉여액, 잉여액과 뚜렷한 경계를 이루며 일정한 밀도를 가지는 지역, 그리고 침강층의 3 지역으로 구분되며, 침강층 내에서는 바닥으로 갈수록 밀도가 연속적으로 증가하였다. 원심시간이 증가할수록 일정한 밀도를 가지는 지역은 감소하여, 결국 잉여액 층과 밀도 구배를 가지는 침강층으로만 이루어진 정상상태가 된다.

상기한 알루미늄 현탁액의 원심성형 실험에서 정상상태의 침강층 내 밀도 및 밀도 구배는 입자간 작용력에 따라 큰 차이를 보였다. 입자간 결합력이 강한 현탁액의 경우 침강층은 낮은 원심력에서 상당한 밀도분포를 보이며, 원심력의 증가에 따라 밀도분포가 좁아지고 침강층의 평균밀도가 증가하는 압축성을 보였다. 실험범위 내에서의 최고 밀도는 54%였다. 반면, 입자간 결합력이 가장 약한, 즉 분산된 현탁액은 원심력에 관계없이 약 63%의 높은 밀도를 보이며 침강층 내 밀도구배가 거의 없는 비압축성을 보였다.

원심성형의 목표는 균일한 고밀도의 성형체를 얻는 것이기 때문에, Stokes 식이나

Kozeny 식 등의 다공체에 대한 이론을 이용하는 중간상태 보다는 정상상태에서의 consolidation 거동이 중요하다. 또한 Bergstrom 등의 결과는 분산상태에서 보다 높은 최종밀도와 균일한 밀도구배를 얻는 것을 나타내나, 분산상태의 현탁액을 사용할 경우 입도차이 또는 구성물질의 편석으로 균질한 성형체를 얻기 어렵다.

나. 원심 성형체의 충전밀도 변화

현탁액을 사용하는 성형방법 중 원심성형 과정을 조사하는 방법은 크게 두 가지로 구분할 수 있으며, 이 방법들이 혼합되어 사용되기도 한다. 첫째, 원심성형시 공정변수에 따른 침강층의 높이를 측정함으로써 원심성형 속도에 대한 공정변수의 영향을 조사할 수 있다. 둘째, 원심시간에 따른 침강층 내 밀도분포를 조사함으로써 성형체내 충전밀도의 변화를 고찰할 수 있으며 가해진 기계적 부하에 대한 입자구조의 반응을 분석할 수 있다. 또한 원심력에 따른 침강층의 높이를 측정하여도 성형체 내부의 입자구조의 거동이 조사될 수 있다.

원심성형시 현탁액의 부피단위에 가해지는 힘은 Darcy의 식을 개조한 다음식으로 표현될 수 있다.[27]

$$-\frac{(U_s - U_l)}{C(\Phi)} - \frac{\partial \sigma}{\partial z} + \Delta \rho \omega^2 \Phi = 0$$

여기서 U_s 및 U_l 은 각각 지역적인 입자속도 및 액상속도, $C(\Phi)$ 는 입자구조의 다공성과 관련된 hydraulic conductivity, σ 는 입자간에 전달되는 응력 또는 유효 응력, z 는 로타축과의 거리, Φ 는 고상부피분율이다. 위 식의 첫째항은 consolidation 시 입자와 반대방향으로 움직이는 액상에 기인한 저항을 나타내며 Beylier 등이 표현한 부력에 해당한다. 이 항의 $C(\Phi)$ 는 고상/액상 분리의 속도를 결정하는 특성으로 응집된 입자사이로 비교적 큰 기공이 존재하는 결집된 현탁액이 작은 기공을 가지는 분산된 현탁액에 비해 높은 값을 가질 것이 예상된다.

둘째 항은 입자간의 접촉응력에 의해 발생하는 입자구조의 응력구배이다. 분산된 현탁액에서 응력은 입자간 작용이 불규칙 최밀충전에 근접할 때에만 발생하기 때문에 분산된 현탁액은 consolidation 시 비압축성을 보인다. 반면 결집된 현탁액은 입자구조가 대단히 낮은 부피분율, 예를 들어 $\Phi=0.05$ 에서도 형성되기 때문에, 응력이 입자간 접촉에 의해 전달된다. 이러한 결집된 현탁액의 입자구조는 일반적으로

압축항복응력을 가지며, consolidation은 가해지는 응력이 이 값을 초과할 때 발생하는 것으로 가정한다. 상기 두항이 consolidation을 저지하는 힘인데 반하여 마지막 항은 고상입자에 가해지는 원심력으로 consolidation의 구동력이 된다.

현탁액의 consolidation 거동은 이론적으로 입자간에 전달되는 응력은 고상 부피분율만의 함수로 가정하고 고상입자에 대한 보존식과 적절한 경계조건을 이용하면 앞 식으로부터 완전하게 구할 수 있다. 그러나 실제에 있어서는 현탁액의 상태 및 입자구조에 따른 $C(\Phi)$ 및 $\sigma(\Phi)$ 의 식이 알려져 있지 않아 원심성형시 현탁액의 consolidation 거동은 정성적으로 설명하거나 또는 경험식에 의해 표현되고 있다. 예를 들어 중간상태의 현탁액에서 consolidation 속도가 감소하면 $C(\Phi)$ 와 연관된 저항도 감소하여 일정한 원심력하에서는 입자구조에 가해지는 응력이 증가되어 추가적인 consolidation이 발생한다. 그러나 consolidation의 진행에 따른 입자구조의 변화를 예측할 수 있는 모델은 없다.

정상상태에서도 가장 중요한 인자인 $\sigma(\Phi)$ 에 대한 이론적인 모델도 존재하지 않는다. 그러나 정상상태는 위 식에서 저항이 없어지고 입자구조에 가해지는 응력과 원심력만 남기 때문에 실험적으로 $\sigma(\Phi)$ 를 구할 수 있다. 즉 위 식은 다음과 같이 간략화된다.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = \Delta \rho \omega^2 \Phi$$

주어진 부피단위에서의 응력은 위 식을 적분하면 얻을 수 있다.

$$\sigma(z) = \Delta \rho \omega^2 \int_0^z x \Phi(x) dx$$

따라서 침강층 내 높이에 따른 밀도 $\Phi(x)$ 를 측정하면 위 식으로부터 $\sigma(\Phi)$ 를 구할 수 있다. Bergstrom 등은 입자간에 작용하는 힘이 서로 다른 알루미늄 현탁액의 원심성형에서 $\sigma(\Phi)$ 는 다음과 같은 경험식에 의해 가장 잘 표현되는 것으로 보고하였다.

$$\sigma(\Phi) = \frac{\sigma_0 \Phi^n}{\Phi_m - \Phi}$$

여기서 Φ_m 은 고상의 최고 부피분율, σ_0 및 n 은 주어진 계에 특정한 상수이다. 입자간 작용력이 서로 다른 현탁액을 사용한 Bergstrom 등의 실험에서 n 은 3.0 ~ 3.4

의 값을 가졌으나 σ_0 는 작용력에 따라 증가하였다

Miller 등 [28]도 다양한 카올린, 알루미늄 및 지르코니아의 현탁액을 사용한 원심 성형에서 $\sigma(\Phi)$ 는 power law 형태의 경험식으로 가장 잘 표현된다고 결론지었다. 또한 예상되는 바와 같이 $\sigma(\Phi)$ 는 현탁액의 작용력이 커짐에 따라 증가하였으며 입자크기의 감소에 따라서도 증가하였다. 특히 동일한 현탁액에 대한 원심성형시 원심력이 가해지는 방법을 달리한 실험이나 또는 외부에서 기계적 부하가 가해지는 가압여과의 결과는 동일한 $\sigma(\Phi)$ 로 표현될 수 있었다. 즉 현탁액으로부터 얻어지는 성형체의 밀도는 가해진 기계적 부하의 크기에만 의존하고 경로에는 무관하였다. 이러한 결과로부터 현탁액의 $\sigma(\Phi)$ 는 재료특성으로 간주하였다. 그러나 $\sigma(\Phi)$ 가 재료특성이라 하여도 포함된 인자들에 대한 이론적인 모델이 없게 때문에 현탁액의 consolidation 거동은 실험적으로 규명되는 경험식에 의존하는 단점이 있다.

다. 원심성형체의 균일성

일반적으로 원심성형 실험에서 사용되는 현탁액의 분산성이 높을수록 보다 높은 성형밀도를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 신뢰성이 있는 최종제품을 얻기 위해서는 이러한 거시적 특성보다는 성형체내의 균질성이 보다 중요한 인자가 된다. 기존의 결과들은 원심성형에서 분산된 현탁액을 사용하는 경우 높은 성형밀도에도 불구하고 편석이 문제가 되는 것으로 지적되어왔다. 이러한 편석 및 그에 따른 밀도구배는 소결체의 변형, 구성상이나 잔류기공 불균일 등을 유발하여 소결체의 특성을 저하시키는 원인이 된다.[29]

단일재료의 경우 입자는 일반적으로 크기분포를 가지며, 입자크기에 따라 Stokes 식의 예측과 같이 침강속도가 변화되기 때문에 나중에 형성되는 침강체의 상단부위에는 미세한 입자의 함량이 높아진다. Beylier 등은 분산된 알루미늄 현탁액의 원심성형에서 원심시간에 따라 침강속도가 감소하는 현상을 이러한 크기에 따른 입자의 분리현상으로 설명하였다. 단일재료에 소결조제등을 첨가하거나 복합재료와 같이 구성성분이 2 개 이상인 경우, 입자크기 뿐만 아니라 구성성분의 밀도차에 의한 편석이 발생한다. Chang 등 [30]은 알루미늄과 지르코니아 혼합물의 분산된 현탁액을 원심성형한 결과 밀도가 높은 지르코니아가 성형체의 바닥부위에 집중된 것을 발견하였다. 또한 지르코니아, 알루미늄 입자 및 알루미늄 판상입자로 구성된 분산된 현탁액을 원심성형한 Steinlage 등[31]의 결과에서도 가장 큰 알루미늄 판상입자가

바닥에, 다음으로 지르코니아 및 알루미늄 입자의 순서로 침강된 것을 확인하였다.

이러한 입자크기 및 물질차이에 의한 편석을 방지하기 위해서는 이미 언급한 현탁액의 상태를 변화시키는 방안을 사용할 수 있다. 상기한 Chang 등의 실험에서 알루미늄과 지르코니아 혼합물의 현탁액을 결집된 상태로 원심성형한 결과 분산된 상태에서 나타난 편석이 없는 균질한 성형체를 얻었다. 따라서 이 실험의 조건에서는 결집된 현탁액의 입자간 작용력이 원심중 물질의 편석을 방지하기에 충분한 것을 나타낸다. 즉 결집된 현탁액은 입자간 인력에 의해 일정크기 이상의 덩어리로 consolidation되어 편석이 방지되는 것으로 판단된다.

분산된 현탁액을 사용하더라도 고상입자의 함량이 높은 경우에는 편석이 방지될 수 있다는 결과들이 있다. Beylier 등은 분산된 알루미늄 현탁액의 고상함량을 50 vol% 로 높은 경우 밀도 분포가 균일한 성형체를 얻었다. Lyckfeldt 등 [29] 은 두 종류의 질화규소 분말의 현탁액을 사용한 원심성형에서 낮은 고상함량을 가지는 현탁액의 경우에는 균일한 성형체를 얻을 수 없었으나, 고상함량이 40 vol% 이상이 되는 질화규소 현탁액의 성형체는 균일한 미세구조를 보였다. 또한 Steinlage 등[31] 도 알루미늄 판상입자와 입자혼합물의 분산된 현탁액에서 고상함량이 20 ~ 23 vol% 인 경우 균일한 성형체를 얻을 수 있었다. 그러나 이 경우 성형체의 균일한 미세구조는 높은 고상함량보다는 사용된 알루미늄 판상입자가 낮은 고상함량에도 편석에 저항하는 입자구조를 형성하거나 또는 사용된 낮은 원심력이 편석을 억제한 결과로 판단된다.

따라서 Steinlage 등의 결과는 현탁액에 사용되는 입자의 특성도 원심성형체의 균일성을 결정하는 인자가 될 수 있음을 암시한다. 입자특성 중 상기한 입자형상 이외에 입자크기가 원심체의 균일성에 영향을 줄 수 있다. 구형입자의 경우 크기가 작을수록 비표면적이 증가하여 분산성이 저하되며, 편석방지에 유리한 높은 고상함량의 현탁액을 준비하기가 어려워진다. 또한 전향에서 본 바와 같이 입자크기가 작을수록 압축 항복응력이 증가하여 성형체내 밀도구배가 존재할 가능성이 높아진다. 따라서 원심성형의 측면에서는 미세한 입자의 사용이 바람직하지 않다.

이상에서 다룬 재료변수 외에 공정변수에 의해서도 성형체의 불균일성을 억제할 수 있다. 가장 소극적인 방안으로 낮은 원심력을 사용하여 구성성분간의 침강속도의 차이를 감소시키는 것을 들 수 있다. 보다 적극적인 방안으로는 원심성형시 현탁액을 소량씩 여러번 공급하는 것이다.[25,31] 따라서 주어진 공정조건에서 발생하는 편석은 얇은 층에 국한되고 성형체 전체로는 상대적으로 균일한 성형체를 얻을

수 있다. 또한 이방법은 두께에 따라서 조직이나 특성이 변화하는 소위 경사기능 재료의 성형에도 응용될 수 있다는 이점을 가진다.

2. 실험방법

가. 원료

사용한 원료분말과 이를 이용하여 현탁액을 제조할 때 사용된 원료들은 1절에서 사용한 원료와 동일하였다. (제 1 절/2.실험방법/가.원료 항 참고)

나. 성형체 제조

탄화규소를 일정조성으로 칭량하여 혼합하고, 액상수지도 칭량하여 탄화규소 분말과 혼합한 후, 임펠러를 사용한 교반기에서 충분히 혼합하였다. 혼합시에는 냉각조를 4 °C로 유지하여 혼합 중 일어날 수 있는 점도의 변화나 경화를 방지하였다. 혼합물 내에 포획된 기포를 제거하기 위하여 혼합물을 10 mmHg 이하의 진공중에서 20~30분 정도 1차 탈포하고, 실제 발열체 형상으로 제조된 성형틀에 부은 후, 다시 2차 탈포공정을 거쳐 슬러리내에 존재하는 기포를 30~60분 정도 충분한 시간 제거하였다.

다공성 유리질 탄소의 경화는 사용하는 경화제에 따라 차이는 있지만 보통 40 °C 이상에서 진행되며, 70 °C 정도에서는 매우 빠른 경화속도를 보였다. 또한, 처음 혼합 단계에서는 glycol과 furfuryl alcohol이 균일하게 혼합된 상태로 존재하였지만 중합반응(polymerization)이 진행됨에 따라 glycol-rich phase와 furfuryl alcohol resin-rich phase로 상분리가 일어나도록 하였다. 현탁액의 고상분율은 47 ~ 66 vol%로 변화시켰다.

제조된 현탁액은 원심성형하였는데 원심성형에 사용된 몰드는 알루미늄으로 제작한 지지몰드 안에 일체형 및 분리형 아크릴 몰드 슬리브를 삽입하는 구조로 이루어져 있으며 크기는 내경 20 cm, 길이 25 cm 였다. 성형조건은 제조된 현탁액을 원심성형기 내에 투입하고 300 ~ 400 rpm으로 1시간 유지하고 몰드 표면을 60 °C로 가열하여 1 시간 유지하여 탄화규소를 포함한 현탁액을 일차 경화시킨 후 회전속도를 서서히 감소시켜 실온까지 냉각하였다. 성형 및 일차 경화 후 몰드내에 성형체가 있는 상태에서 다시 몰드 표면을 60 °C로 가열하여 성형체 내 열경화성 수지가

완전히 cross linking 되도록 하였다.

반응소결에 필요한 실리콘의 공급을 원활히 하기 위하여 2차로 실리콘 성형층을 이미 제조한 성형체 내부에 형성시켰다. 동일한 수지조성에 탄화규소 분말을 규소 분말로 대체하여 현탁액을 만들고 완전히 cross linking 된 성형체 내부에 장입한 후 앞서 기술한 원심성형방법을 사용하여 내부에 실리콘과 수지로 이루어진 실리콘 공급층을 성형시켰다. 내부층도 역시 성형후 앞에 기술한 열처리 과정을 이용하여 수지가 완전히 cross linking 되도록 하였다. 최종 이중 성형체는 그 후 몰드에서 탈형시키고 결합제 시스템인 수지 혼합물을 일부 제거하기 위하여 수직 분위기로에서 탈지하였다. 탈지는 성형체를 질소 또는 알곤 분위기에서 400 °C까지 가열하여 행하였는데, 총 소요시간은 36시간 이었다.

제조된 성형체는 1200 °C, 진공 분위기에서 1시간 동안 탄화시켜 수지 조성이 모두 비정질의 탄소로 전환되도록 하였다.

다. 소결체 제조

탄화되어 탄화규소와 탄소 그리고 실리콘과 탄소로 이루어진 2 중 구조 탄화체를 진공분위기 1500 °C에서 반응소결하여 최종 소결체를 얻었다. 소결체의 미세조직은 광학현미경과 전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

탄화규소-수지 원심성형체 내부에 실리콘-수지 층이 형성된 2중 성형체의 구조와 연속로를 사용하는 반응소결법을 Fig. 12에 모식도로 나타내었다. 반응소결이전에 탄화공정을 거쳐 2중 성형체는 외부에는 탄소-탄화규소의 층으로 존재하며 내부에는 실리콘-탄소 층으로 존재하게 된다. 반응소결 중 로의 중심에 도달한 부분은 실리콘의 용융 온도인 1410 °C이상의 온도에 도달하게 되며 그 순간부터 최고온도인 1500 °C를 거쳐 다시 1410 °C 온도 이하로 강하하는 부분에 도달할 때 까지 연속적으로 반응소결이 이루어지게 된다. 이와 같은 연속 소결방법은 시편이 매우 클 때 유용한데, 극단적인 예로 직경 30 cm이고 길이가 150 cm 정도의 반응관을 소결하는 경우, 시편 전체에 걸쳐 균일한 온도분포를 가지도록 하며 열처리 할 수 있는

로의 크기는 대략 내부의 크기가 300 x 300 x 300 cm이 되어야 할 것이므로 현실적으로 구현하기 어려우며 제품의 경제성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

실리콘의 용융 온도 이상에 도달한 시편의 부위에서는 내부의 실리콘-탄소 층에 존재하는 실리콘이 녹아 탄소와 반응하여 탄화규소 그물망 층을 형성하게 된다. 내부의 실리콘-탄소 층에 형성된 이와 같은 그물망 층은 표면 장력에 의한 용융 실리카의 응집을 억제하는데 매우 효과적으로 작용한다. 만약 이러한 내부층을 사용하여 반응 소결하지 않고 일반적으로 이용되는 실리콘 잉곳을 성형체 내부에 위치시키는 경우, 용융된 실리콘은 표면장력에 의해 응집되고 이어, 응집된 액상 실리콘은 중력효과에 의해 시편의 중력방향인 아래쪽에 편중되어 불완전한 침윤이 발생할 가능성이 매우 높다.

내부층의 탄화규소 그물망을 형성하고 남은 용융 실리콘은 외부의 탄화규소-탄소 층으로 이동하여 탄소와 반응함으로써 탄화규소를 형성하고 외부층에 이미 존재하는 탄화규소 입자들간에 결합력을 제공할 뿐만 아니라 치밀화에 기여하게 된다. 이때 반응소결 후 남은 잉여의 실리콘은 외부층의 공극을 채워 최종적으로 치밀한 탄화규소 반응소결체를 제조할 수 있다. 용융 실리콘이 내부층에서 외부층으로 비가역적으로 이동할 수 있게 하기 위하여는 모세관력에 의한 제어가 반드시 필요한데, 2중 원심 성형체에서 탄화 후 외부층의 기공이 내부층의 실리콘 입자의 크기에 비하여 작아야만 비가역적 용융 실리콘의 유동이 가능하다. 성형체 내의 액상의 모세관력은 기공 반경에 반비례하므로 기공의 크기가 작을수록 모세관력이 크고 따라서 액상은 모세관력이 큰 쪽으로 이동하기 때문이다.

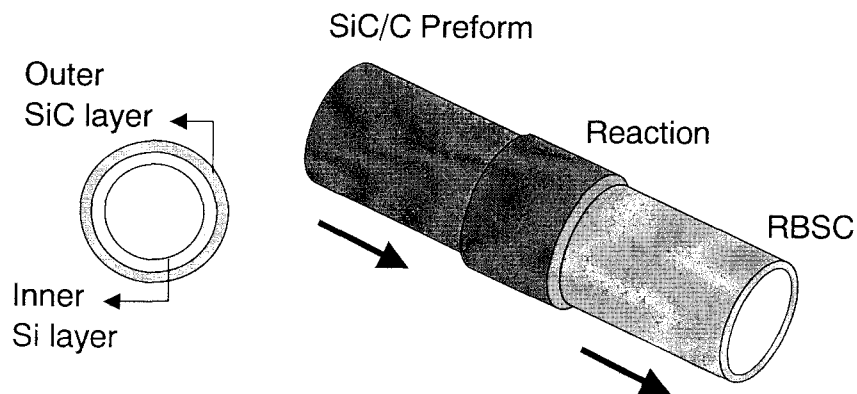


Fig. 12. Schematics of SiC/Si double-walled tubular preform and continuous sintering process of near-net shaped RBSC tube.

조성이 다른 여러 가지 탄화규소 분말 현탁액의 점도를 측정하여 Fig. 13에 나타내었다. 점도계의 한계로 인해 조립 분말인 150 μm 의 탄화규소 분말은 첨가하지 않은 분말 조성에 대하여 조사하였다. 그림에서 C는 조립분말, M은 중립분말, F는 미립분말로서 이 경우 각각 150, 35, 5 μm 에 해당하는데, C/M = 75/25 와 C/M/F = 65/25/10 조성은 각각의 단일 분포 분말의 충전밀도를 측정 한 후, 다중 분포 분말의 충전모델을 이용하여 계산된 최대 충전밀도를 가지는 조성비에 해당한다.[23] 반면, C/M/F = 50/25/25 조성은 잉여의 미립분말을 첨가한 경우에 해당한다. 점도는 세 경우 모두 57.5 vol%의 고체함량에 대한 것으로서 일반적으로 고체함량이 높은 현탁액에서 나타나기 쉬운 점도 감소가 낮은 전단 속도 영역에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.

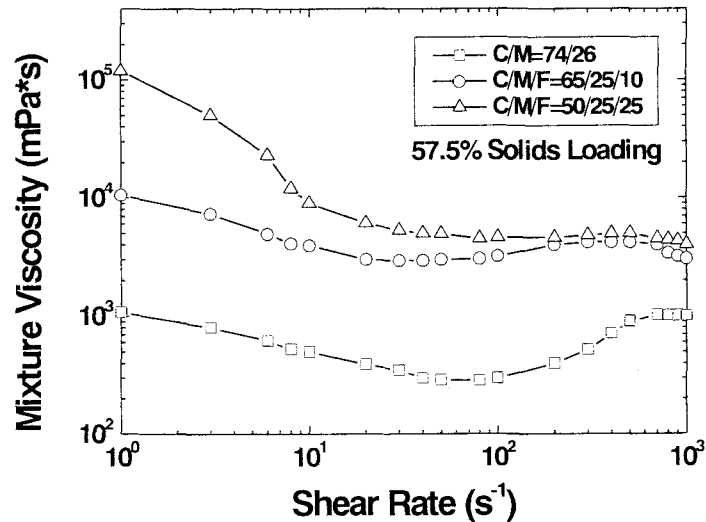


Fig. 13. Suspension viscosity of SiC/resin mixtures versus shear rate for three different powder mixtures. C/M/F indicates weight fraction of core, intermediate, and fine SiC.

팽창유동 거동은 입도분포가 매우 좁고 조대입자의 분율이 높을 경우 높은 전단 속도에서 흔히 관찰되는 경향이 있다. 한편, 최대 충전 밀도에 해당하는 두 가지 조성의 현탁액의 경우 전단 속도가 증가함에 따라 팽창유동이 나타나기 시작하며

그 정도가 매우 심한 것에 반해 잉여의 미립분말을 첨가하여 상대적으로 충전밀도가 낮은 현탁액의 경우 팽창유동의 거동을 보이지 않았다. 이러한 충전밀도에 따른 팽창유동 거동의 차이는 이미 내화물 용 캐스터블에서는 잘 알려진 결과이며 본 실험의 결과와 일치하고 있다.[32,33] 현탁액을 이용한 성형에서는 효율적인 성형작업을 위하여 넓은 전단속도 범위에서 팽창유동이 발생하지 않는 현탁액을 제조할 필요가 있다. 따라서 최대 충전밀도를 가지는 현탁액은 원심성형 공정에 적합하지 않는 것으로 판단되어 최대 충전밀도보다는 낮은 충전밀도를 가지며 팽창유동이 일어나지 않는 조성을 선택하였다.

팽창유동이 없는 탄화규소 입자의 성분비에서 고체함량을 변화시킨 현탁액을 이용하여 성형하였을 때 경화와 탄화 과정에서 발생하는 총 선수축을 측정하여 Fig. 14에 나타내었다. 골격을 형성하도록 첨가한 탄화규소 분말에 의하여 수지의 경화 및 탄화시 발생하는 수축이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다. 특히 탄화규소 분말의 부피함량이 60%이상인 경우 선수축은 현저히 감소하여 거의 무시할만 하였다. 수지를 사용하여 탄소체를 만들고 후속 실리콘 용침에 의하여 반응소결 탄화규소를 제조하는 이른바 RFSC (reaction formed silicon carbide) 법은 반응소결 중의 시편 수축은 무시할 정도로 작은 반면 수지를 탄소체로 만드는 공정에서 30%이상의 선수축을 동반한다. 이러한 선수축 과정 중 공정결함이 발생할 가능성이 매우 높아 최종 반응소결체의 물성저하의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.[34,35] 본 실험에서는 이와는 대조적으로 경화 및 탄화 공정에서도 선 수축이 무시할만한 것은 매우 특징적이라 할 수 있는데, 실제 응용에서는 제작하려는 시편의 크기와 성형체의 크기를 동일하게 할 수 있다는 것을 의미하므로 매우 획기적인 결과라고 판단된다.

탈지공정의 변화를 확인하기 위하여 두가지 다른 경로로 탈지공정을 수행하여 비교하였다. 두 가지 다른 공정에서 탈지중의 시편의 무게변화를 측정하여 Fig. 15에 나타내었다. 여기서 탈지공정은 시편내에 존재하는 열경화성 수지와 열가소성 수지의 상분리 상태에서 열가소성 수지만을 선택적으로 제거하는 공정에 해당한다. 열가소성 수지를 용매 치환으로 제거하는 경우 55 °C에서 에탄올을 사용하였을 때 80%의 열가소성 수지를 제거하는데 25시간이 소요된 반면, 열분해법을 사용하였을 때 150 °C에서 90%의 열가소성수지가 제거되는데 5시간 만이 소요되었을 뿐이었다. 따라서 열경화성 수지의 탄화경로를 제공하기 위한 열가소성 수지의 제거 방법으로는 열분해법이 매우 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다.

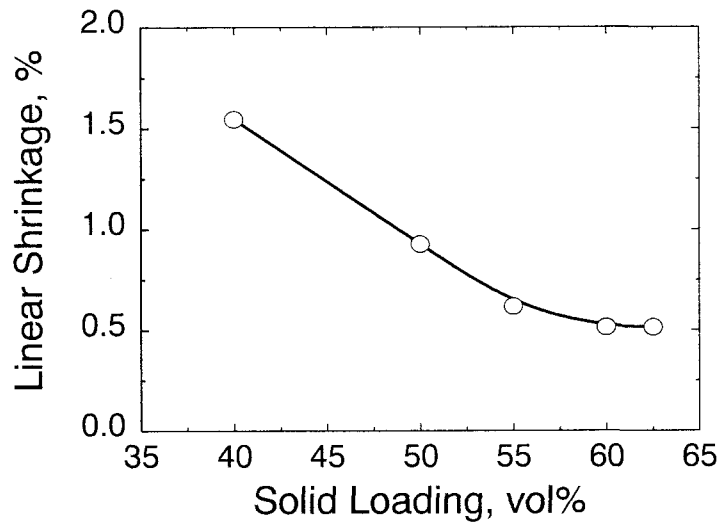


Fig. 14. Linear shrinkages of the samples with different solid loadings during casting and pyrolysis.

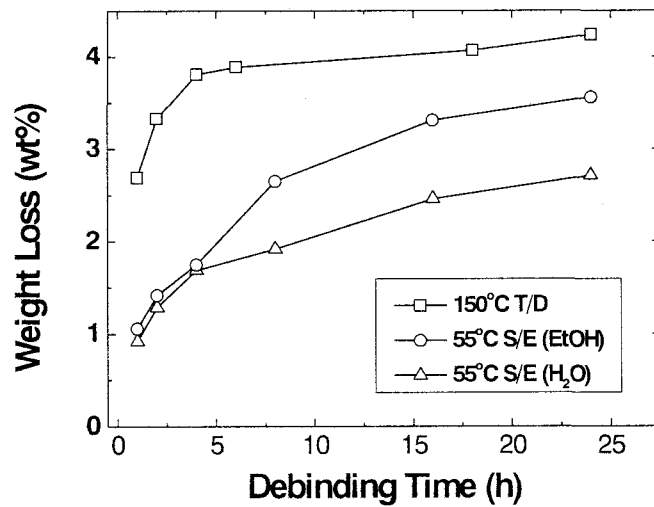


Fig. 15. Effect of debinding routes on weight loss behavior of the cured radiant tubes.

이 중 성형체의 탈지후의 미세조직을 Fig. 16에 나타내었는데, 외부는 탄화규소-수지 그리고 내부는 실리콘-수지의 복합체로 존재함을 확인할 수 있다. 특히 내부와 외부의 경화된 수지는 연속적인 망 구조를 이루고 있으며 그 경계를 구분할 수 없을 정도로 균일하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 한편 내부층과 외부층의 경계에는 수지의 편석현상을 관찰 할 수 있는데 이는 탄화규소-수지의 외부층을 성형할 때 모세관 이동에 의해 발생한 것으로 판단된다. 이러한 편석을 최소화하기 위하여 최대 고체함량의 현탁액을 이용하였음에도 불구하고 원심성형중 큰 원심력에 의해 입자크기차이에 의한 입자 분리현상이 발생한 것이다. 원심성형체 내의 편석이 소결체에 미치는 영향은 Lange[35]의 network 모델을 이용하여 설명할 수 있는데, 편석된 지역과 그렇지 않은 지역간의 소결중의 응력차가 발생할 수 있어 최종소결체에 결함구조를 야기시킬 수 있다.

Figure 17에 이중 성형체의 탄화후 미세조직을 나타내었다. 탄화규소-탄소로 구성된 외부층의 탄화규소 입자와 실리콘-탄소로 구성된 내부층의 실리콘 입자의 크기 분포를 쉽게 확인할 수 있다. 여기서 내부층의 실리콘-탄소 복합체에서는 실리콘의 크기가 모세관력을 결정하는 인자이나 외부층인 탄화규소-탄소 복합체의 경우에는 탄화규소는 반응 소결중 용융하거나 유동하지 않으므로 탄소 망구조의 미세기공이 모세관력을 결정하는 인자가 된다. 한편, 내부층과 외부층의 경계에는 탄소편석이 관찰되는데 성형체에서 관찰된 편석된 수지가 탄화되어 나타난 것으로서 그 두께는 300 ~ 400 μm 였다. 경계면의 편석현상에도 불구하고 시편전체에 걸쳐 균열이나 거대 기공과 같은 결함은 관찰되지 않은 것으로 보아 수지에 의한 결함과 수지가 탄화되어 생성된 비정질 탄소에 의한 결함이 시편전체에 걸쳐 충분한 강도를 유지하고 있어 성형 탈지 탄화 공정 중 결함 형성을 억제하기에 충분한 것으로 판단된다.

Costant 등[36]은 비정질 탄소의 미세조직은 액상상태에서의 상분리 정도에 의해 결정된다고 하였다. 그들은 열경화성 수지와 열가소성 수지의 혼합비와 열가소성 수지의 종류 그리고 수분의 량 등이 비정질 탄소 미세조직에 영향을 미치는 주요 인자임을 밝혔다. 그러나 본 실험에서와 같이 탄화규소 고상입자를 함유하는 경우에는 상대적으로 부피분율이 작은 비정질 탄소의 미세조직 변화가 전체 원심성형체의 미세조직을 결정하지는 않는 것으로 생각된다. 특히 원심성형체의 기공크기 및 분포는 초기 성형체의 충전구조에 의해 결정될 것으로 판단된다.

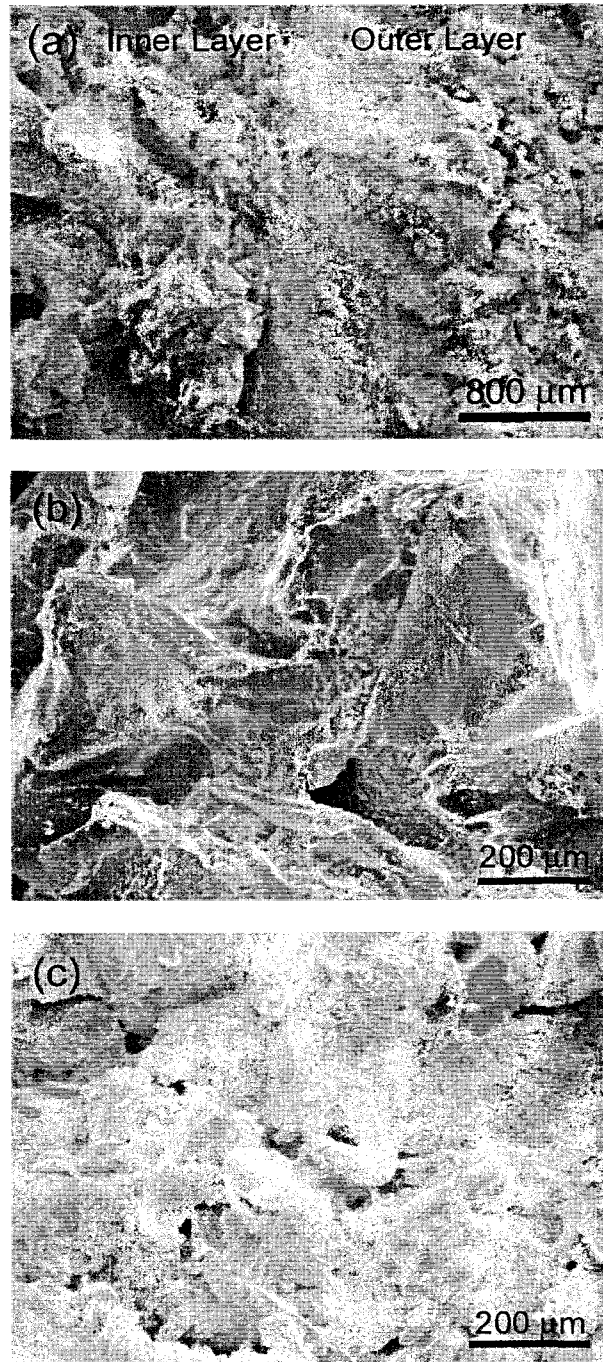


Fig. 16. Microstructures of (a) the SiC/resin double-walled perform interface, (b) inner, and (c) outer layers.

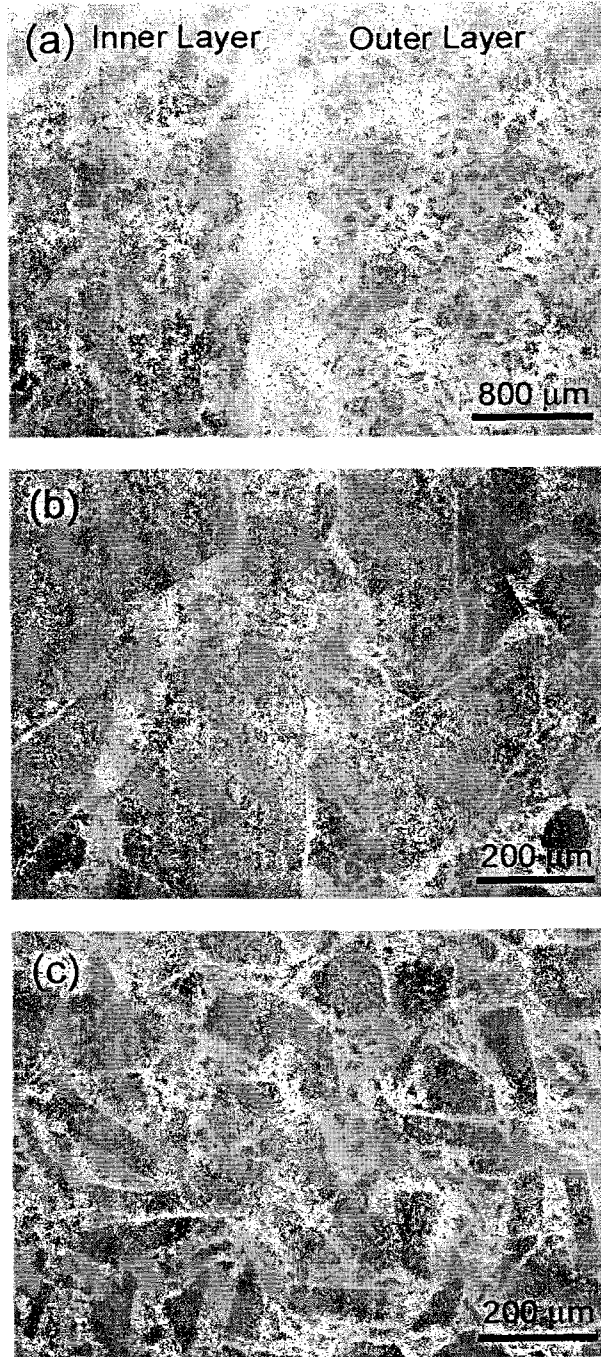


Fig. 17. Microstructures of (a) the pyrolyzed SiC/Si double-walled perform interface, (b) inner, and (c) outer layers.

탄화규소-탄소 외부층의 기공크기 분포를 탄화온도를 달리하여 제조한 시편에 대해 수은 압입법으로 측정하여 Fig. 18에 나타내었다. 탄화온도를 달리한 두 시편에서 밀도의 차이는 크지 않으나 1200 °C에서 탄화시킨 시편이 400 °C에서 탄화한 시편에 비해 다소 밀도가 증가하였으며 (측정 밀도의 경우 각각 2.42 g/cm³ 2.41 g/cm³ 임) 특히 개기공의 양은 현저히 증가하고 그 크기도 증가하였음을 알 수 있다. Bucker[37]에 의하면 페놀-포름알데히드 수지로부터 유도된 비정질 탄소의 경우 그 밀도는 400 °C에서 최소였고, 탄화 온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하여 1200 °C 부근에서 포화되어 1.55 g/cm³ 이었다고 하였다. 따라서 본 실험에서와 같이 상대적으로 적은 양의 비정질 탄소를 함유하는 경우에는 밀도의 저하 없이 탄화온도의 적절한 선택에 의해 기공구조의 개폐성을 제어할 수 있음을 의미하는 것으로 판단된다.

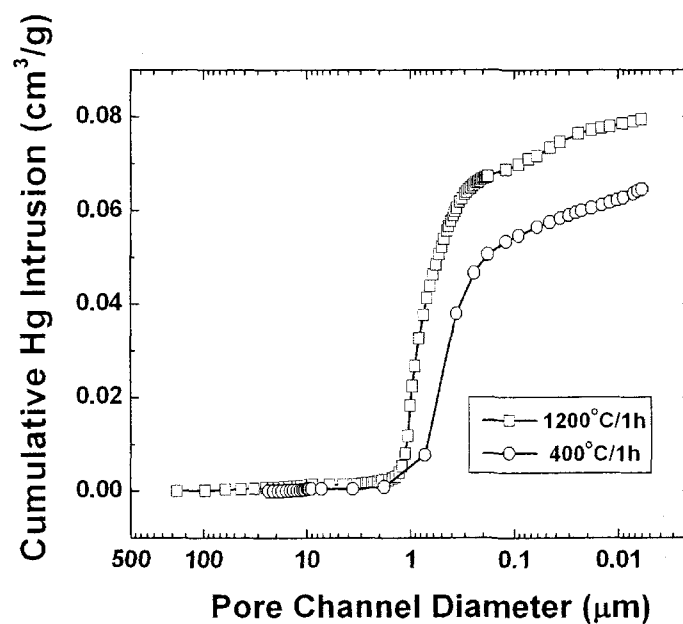


Fig. 18. Pore size distributions for the samples prepared by thermal pyrolysis of the thermosetting resin at 400 °C and 1200 °C.

즉 탄화중의 열처리 온도가 높은 경우 생성된 비정질 탄소의 밀도는 증가하나 탄화규소 골격구조에 의해 전체 계의 밀도증가는 충분히 억제될 수 있다. 또한 이러한 상태에서 비정질 탄소에 의해 형성되는 기공구조는 용융 실리콘이 침투하기에 적절한 크기와 개폐성을 유지하도록 확장된다는 것을 의미하는 것이다. 모세관력의 측면에서는 기공구조가 미세할수록 용융실리콘의 침투가 용이하나 실제 반응소결의 경우 용침된 실리콘은 비정질 탄소와 반응함으로써 탄화규소가 되므로 부피팽창한다. 따라서 비정질 실리콘에 의해 형성된 개기공 구조가 폐기공화 될 가능성이 높아지게 되므로 적절한 크기의 비정질 탄소에 의한 개기공의 확보가 무엇보다 중요하다. 이전의 연구자에 의하면 반응소결 탄화규소에서 수지에서 전환된 비정질 탄소의 적절한 기공크기는 약 1 μm 인 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 1200°C에서 탄화시켜 만든 시편의 경우 평균 기공크기가 1 μm 임을 확인하였다. (Fig. 18)

Figure 19에 반응소결 후의 2중 성형체의 미세조직을 나타내었다. 내부층 중 실리콘입자가 존재하던 곳에 공극이 형성되고 실리콘은 소멸된 것을 확인할 수 있다. 한편 외부층의 탄화규소-탄소 복합체는 탄화규소-실리콘의 치밀한 소결체로 전환된 것으로 보인데 외부층에 존재했던 비정질 탄소는 내부층으로부터 유입된 용융 실리콘과 반응하여 탄화규소를 형성한 후 남은 공극은 실리콘에 의해 채워진 것으로 판단된다. 즉 내부층의 실리콘 입자는 고온에서 용융되어 주변의 망구조를 이루고 있는 탄소망을 따라 외부층의 탄소망으로 이동하여 탄화규소를 형성함으로써 내부층에는 크기가 큰 공극 구조를 형성한 것이다.

한편, 내부층과 외부층의 경계면에는 편석 현상이 발견되었음에도 불구하고 결합구조의 생성없이 탄화규소 층이 완전하게 형성된 것도 확인할 수 있다. 따라서 경계면의 편석 현상에도 불구하고 내부층의 실리콘은 용융 온도 이상에서 외부층으로 효과적으로 이동하여 반응소결 되었을 뿐만 아니라 편석현상에 의해 유발될 수 있는 파괴, 균열이나 공극의 형성 없이 반응소결이 완결된 점과 실리콘의 응집현상도 관찰할 수 없는 것으로 보아 내부층은 매우 효과적이고 지속적인 용융 실리콘의 공급체로서의 역할을 수행한 것으로 판단된다.

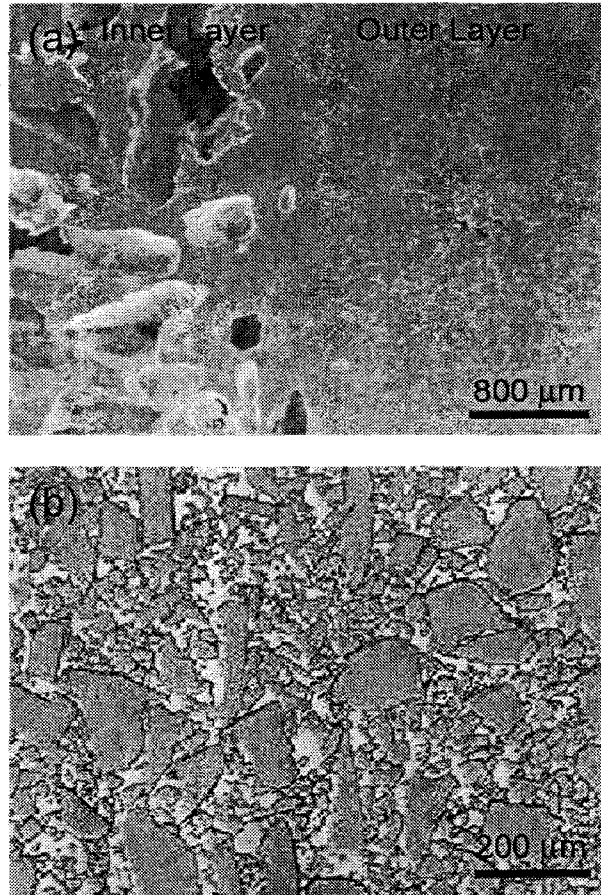


Fig. 19. Microstructures of (a) the reaction infiltrated SiC/C double-walled perform and (b) the outer region at 1500°C for 18h.

4. 결 론

분말 트랜스퍼 몰딩법을 이용하여 원심성형체를 제조하였다. 원심성형체의 반응소결을 용이하게 하기 위하여 2중 성형구조를 사용하였으며 내부층은 외부층의 반응소결에 필요한 용융 실리콘을 공급할 수 있도록 모세관력이 제어된 상태로 성형하였다. 분말입자의 편석을 최소화 하고 성형성을 갖춘 조성을 확보하기 위하여 팽창유동이 없으며 최대의 고상부피분율을 갖는 현탁액을 제조하였으며 이를 이용하여 제작한 성형체의 탈지, 탄화조건에 대한 필요조건을 확인하였다. 제조된 이중 성형체는 그 계면에 편석현상이 관찰되었음에도 불구하고 응력발생에 의한 파괴나 결함은 관찰되지 않았으며 반응소결도 완결된 것으로 보아 내부층의 형성에 의한 실리콘의 공급법은 매우 효과적이었음을 확인하였다.

제 3 절 분말 컴프레션 몰딩

1. 분말 컴프레션 몰딩에서의 제어인자

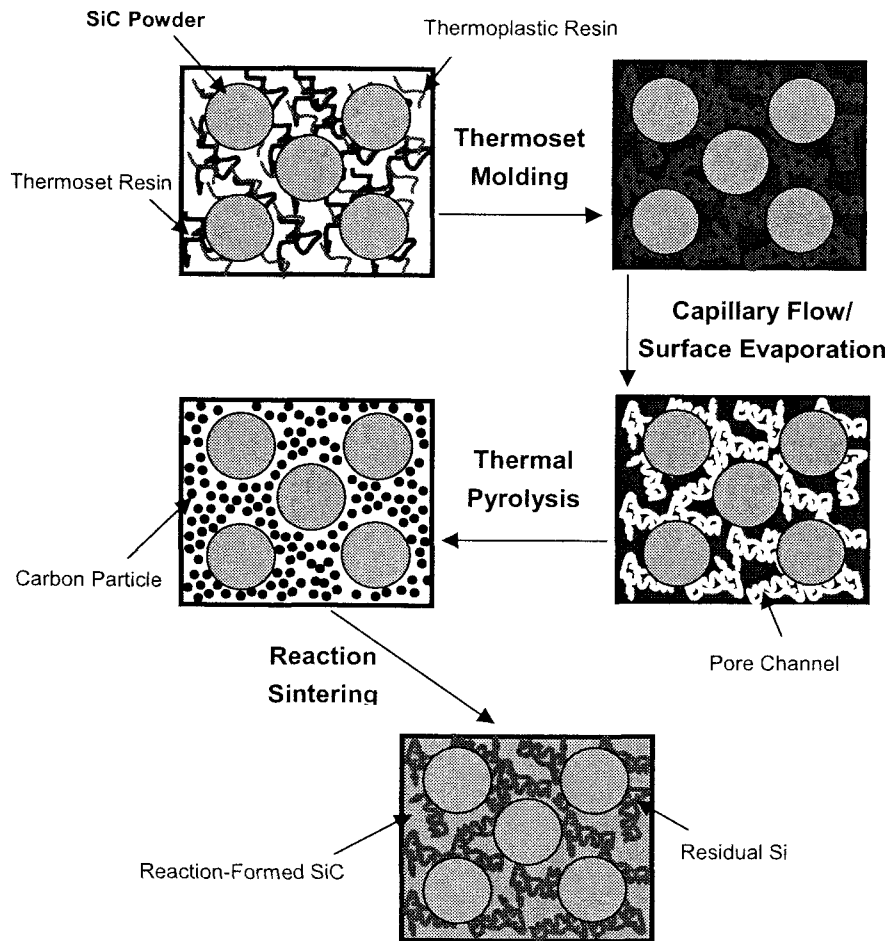
가. 분말 컴프레션 몰딩

분말 트랜스퍼 몰딩이 결합제 시스템하에서 혼합물의 모세관구조가 유동상태 즉, 포화도가 1 이상인 계를 사용하는 것에 비교하여 본 연구에서 수행한 분말 컴프레션 몰딩은 결합제 시스템을 모세관 상태 (capillary state) 즉, 포화도가 1 보다 작거나 같은 상태의 계를 사용하는 것으로 구분할 수 있다. 분말 트랜스퍼 몰딩은 현탁액의 자기유동을 적극적으로 이용하여 성형하는 기술로서 결합제의 량이 상대적으로 많게 되고 따라서 트랜스퍼 몰딩에 이용가능한 현탁액의 경우 최대 고상함량은 제한을 받게 된다. 따라서 앞선 실험에서 보인 바와 같이 반응소결 탄화규소를 제조하는 경우 최종 소결체 내의 잔류실리콘 량의 제어에 한계를 갖게하는 요인이 될 수 있다.

분말 컴프레션 몰딩의 경우에는 성형체 내 결합제의 함량이 포화도를 초과하지 않는 범위 내에서 성형공정이 이루어므로 최대 고상함량을 최대 충전율에 근접시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 이 경우 성형시 충분한 유동성을 확보하는데 어려움이 있을 수 있고 따라서 성형시 분말 트랜스퍼 몰딩에서 사용하던 외력장에 비하여 보다 큰 힘이 필요하게 된다.

분말 컴프레션 몰딩에서도 결합제 시스템의 적절한 선택을 통하여 비교적 작은 외력을 이용하여 효과적으로 성형하는 방안이 존재한다. 특히 본 연구에서 활용하고 있는 열 경화성 수지와 열 가소성 수지의 종류 및 혼합비를 적절히 선택함으로써 성형압력을 충분히 줄이고 몰드로부터의 이형성을 확보하며 충분한 성형 강도를 구현할 수 있게 된다. 아래 본 연구에서 활용한 분말 컴프레션 몰딩의 개략적인 공정의 모식도를 나타내었다. (Fig. 20)

분말 컴프레션 몰딩에서 성형체의 최대 고상함량을 최대충전율에 근접시킬 수 있다는 의미는 성형체내의 충전율 제어가 매우 중요함을 시사한다. 실제로는 성형시 결합제에 의한 분말입자간 윤택작용과 결합제 자체의 유동성에 의해 분말 충전 및 성형이 이루어지지만, 궁극적으로 성형체의 충전율을 결정하는 근본은 초기 원료분말 조성에 의해 결정되는 최대 충전율이므로 이에 대한 고찰이 우선적으로 달성되어야 한다. 그러나 탄화규소와 같이 구형이 아닌 불규칙한 입자모양을 가진 세라믹 분말을 사용하는 경우 최대 충전율은 이론적인 접근과 실제값과의 차이가 크므로 이에 대한 논의가 반드시 필요하다.



Schematic Diagram of Near-Net-Shape Fabrication Process

Fig. 20. Schematic diagrams of near-net-shaped fabrication process based on powder compression molding technique.

나. 다성분계 분말의 입자 충전

성형체의 평가는 충전밀도, 충전결합과 같은 인자에 의해 묘사되는 충전성에 의해 이루어진다. 또한 충전성은 성형체의 기공특성으로 나타나기 때문에, 성형체의 충전성은 평균 기공크기 및 분포, 기공형상 및 분포 등과 같은 인자들에 의하여 평가될 수도 있다. 이러한 성형체의 충전성은 주로 사용되는 분말의 특성 및 성형시 분말

입자에 작용하는 힘에 의해 결정된다. 분말특성의 주요인자들은 평균입자크기 및 분포, 입자형상 및 분포, 분말의 응집도 및 응집체의 성격 등이며, 성형체의 충전성을 예측하기 위해서는 이러한 인자들에 대한 평가가 선행되어야 한다. 성형히 입자에 작용하는 힘은 입자크기에 따라 다시 중력과 같은 외력이 지배하는 큰 입자크기 및 입자의 표면력이 보다 중요한 미세한 입자, 예를 들어 콜로이드 입자로 구분된다.

성형체가 단일입자로 구성되는 경우, 출발 분말 입자는 형상이 구형이고 단분산의 입도분포를 가지며 분말 입자간에 존재하는 반데르발스 인력에 의한 응집도가 거의 없는 상태가 이상적이다. 이러한 분말입자를 사용하여 성형공정에서 최밀 충전구조를 달성하면 충전결함이 없는 높은 충전밀도의 성형체를 얻을 수 있으며 성형체의 기공은 미세하고 균일한 기공경 분포를 가지는 특징을 보인다. 그러나 실제로 사용되는 대부분의 분말입자는 형상이 불규칙하고 입도분포가 넓으며 반데르발스 인력에 의한 응집체를 포함하고 있다. 또한 대부분의 성형공정은 분말입자의 충전과정에서 응력구배가 유발되기 때문에 성형체에서는 응력구배에 의한 충전밀도 구배가 존재하며 이러한 충전밀도 구배는 조대한 충전결함으로 이어질 수 있다.

따라서 단일상 소재에서 균일한 미세구조를 갖는 성형체를 얻기 위해서는 주어진 입도분포 및 형상을 가지는 분말에 대하여 입자간의 응집을 통제하고, 충전과정에서 불균일 충전을 억제하는 것이 중요하다. 그러나 출발 분말입자의 입도분포가 상기한 공정전략에 의해서 균일한 미세구조의 성형체를 제조할 수 없을 정도로 넓은 경우 넓은 입도분포에 의한 입도분리 등 성형체의 불균일성을 방지하기 위해 다성분계 충전이나 입자구조 형성등과 같은 추가적인 방안들이 요구된다. 이러한 추가적인 방안들은 일반적으로 기본적인 공정전략에 비해 보다 강력하게 성형체의 미세구조를 결정하는 경우가 많기 때문에 출발분말 입자가 상대적으로 불균일한 경우 적극적으로 활용되기도 한다.[24,30,38,39]

복합상 소재의 성형체의 목표도 일반적으로 높은 충전밀도와 균일한 미세구조이기 때문에 단일상 소재에서 고려한 문제점 및 공정전략이 동일하게 적용된다. 그러나 결정상이 서로다른 구성분말들로 이루어지는 복합상 소재에서는 구성분말의 입자크기, 밀도 및 형상차이에 의해 성형시 발생하는 분리를 억제하는 것이 중요한 공정목표가 된다. 이러한 입자분리현상은 불균일한 충전밀도 및 충전구조의 원인이 되며 성형체 또는 소결체의 결함으로 이어질 수 있다.

입자크기 차이에 의한 성형체내 입도분리는 조대한 입자가 존재하고 입자크기 차

이가 클 경우 쉽게 나타나는 현상으로, 전체적인 충전밀도의 감소 및 국부적인 입도분포의 변화에 따른 충전밀도의 변화가 관찰된다. 이러한 입자 분리의 정도는 아래 식과 같은 분리상수 C_s 에 의해 정의할 수 있다.

$$C_s = \frac{X_t - X_b}{X_t + X_b}$$

여기서 X_t 및 X_b 는 성형체 극단, 예를 들어 상단부 및 하단부에 존재하는 조대입자의 부피분율을 나타낸다. 복합상 혼합물의 입도분리는 입자크기 차이에 의해 주로 발생하는 현상이지만 구성입자의 밀도 및 형상차이에 의해서도 관찰되기도 한다. 또한 입도분리를 결정하는 중요한 인자는 입자간 마찰력으로, 입자의 형상이 불규칙할수록 전체적인 구성입자의 입자크기가 작아질수록 입자간 마찰력이 증가하여 입자분리가 감소하는 경향을 보인다.

상기한 넓은 입도분포를 가지는 단일상 및 복합상에서 발생하는 입도분리를 억제할 수 있는 경우, 성형체의 충전성은 오히려 평균입경이 큰 차이가 나는 다성분계 분말에 의해 증가할 수 있다. 즉 다성분계는 조대한 입자의 네트워크가 이루는 기공을 다음 크기의 입자가 채우고, 다음 크기의 입자가 이루는 기공을 그 다음 크기의 입자가 채우는 등 이러한 과정을 반복함으로써 단분산 입도분포의 성형체 보다 높은 충전밀도를 얻을 수 있다. 이러한 다중분산 충전에 대한 다양한 이론이 있으나 각 입자크기 단계별 성분의 충전율을 고려한 다음과 같은 이론이 응용하기 용이하다. 다성분계에서 입자크기 단계별 성분의 충전율이 f_1, f_2, \dots, f_n 이면 최대 충전율, f_{mix} 및 각 성분의 부피분율 X_i 는 각각 아래 식으로 나타난다.

$$f_{mix} = f_1 + (1-f_1)f_2 + \dots + (1-f_1)(1-f_2) \dots f_n$$

$$X_i = \frac{(1-f_1)(1-f_2) \dots f_i}{f_{mix}}$$

여기서 아래첨자 1, 2, \dots , n 은 입자크기별 구성성분으로 1 및 n 이 각각 가장 큰입자 및 가장 작은 입자를 나타낸다. 상기식은 이미 언급한 바와 같이 입자크기 단계별로 기공을 채우는 충전거동을 가정한 것이나, 실제로는 입자간 마찰력 등으로 인하여 이러한 규칙적인 충전이 발생하지 않는다. 다성분계 혼합물의 최저 충전밀도는 각 성분계의 입자가 완전히 분리될 때 나타나며, 이 경우 최저 충전율, f_u 는 아래 식으로 표현된다. 최저 충전율 f_u 는 각 성분의 충전밀도를 함량비의 가중치

하에서 rule of mixture에 의해 평균한 값을 알 수 있다.

$$\frac{1}{f_u} = \frac{X_1}{f_1} + \frac{X_2}{f_2} + \dots + \frac{X_n}{f_n}$$

따라서 다성분계 입자 혼합물의 충전율은 일반적으로 혼합분말의 균일도에 따라 완전한 균일체의 f_{mix} 및 완전한 불균일체의 f_u 값 사이에 존재한다.

다. 3 성분계 분말의 입자충전 이론

3성분계 분말의 입자충전은 주로 구형분말을 이용하는 경우에 한하여 논의되어 있으나 입자모양이 구형이 아닌 경우에도 그 경향성은 일치한다. 단분산 구형입자들만의 3성분계 혼합체의 입자충전은 입자크기에 크게 의존하며 특히 입자크기 비가 큰 경우에 매우 유익하다. 세 가지 단분산 구형 입자를 사용하여 3 성분계 혼합체를 제조하는 경우의 밀도변화를 모식적으로 나타낸 것이 Fig. 21이다. 그림에서 삼성분계 상의 바닥 일정점에서의 높이는 상대 충전밀도를 나타내며, 이상적인 경우 3가지 분말이 혼합된 평면에서 2가지 분말이 혼합된 모서리 부분보다 언제나 높은 상대 충전밀도를 나타낸다.

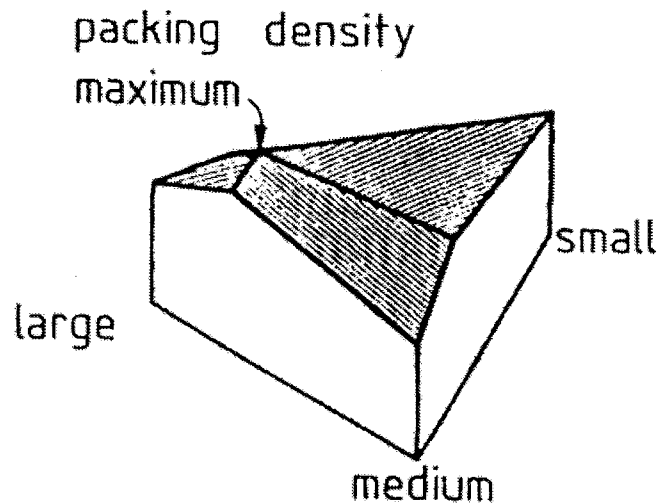


Fig. 21. A sketch of an idealized trimodal powder mixing, where the height indicates the packing density, with an optimal intermediate composite.

이러한 경향성을 2차원 평면에 같은 충전밀도를 나타내는 점을 등고선으로 연결하여 투영하여 나타낸 것이 Fig. 22 이다. 각각의 모서리에 나타나는 2성분계에 대한 충전밀도의 변화도 함께 나타내었다. 여기서 조성은 삼성분계 상태도를 이용하는 방법과 동일하게 각 꼭지점에서의 거리에 반비례한다. 여기서 특이할 만한 것은 2 성분계 충전밀도 도형에서 볼 수 있는 바와 같이 최대 충전밀도는 큰 입자가 작은 입자에 비하여 상대적으로 과량인 조성에서 나타난다는 것이다. 또한 그 중 높은 충전밀도는 가장 큰입자와 가장 작은 입자를 혼합한 경우에 나타나고 있다.

또한 사용한 입자들의 크기비에 의존하는 결과이긴 하나, 2 성분계 충전밀도 도형에서 나타난 가장 높은 충전밀도보다 한층 더 높은 충전밀도는 3 성분계 충전밀도 도형의 평면에서 나타나며 이것이 최대충전밀도가 됨을 알 수 있다. 이러한 최대 충전밀도의 값과 위치는 사용한 3 가지 분말의 크기비에 매우 의존하는 모습을 보인다.

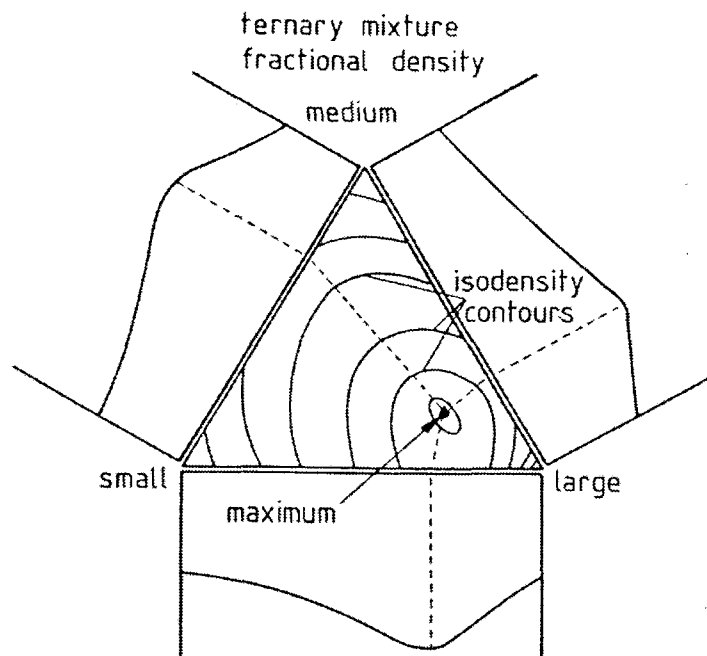


Fig. 22. Isodensity contour projections on the ternary composition diagram for a trimodal mixture, with the component binary packings indicated on each axis.

Figure 23은 25:5:1의 크기비를 가진 3 가지 단분산 구형분말을 사용하여 충전하였을때의 이론적인 충전밀도를 그린 것이다. 그림에서 최대 충전밀도는 대략 큰 분말이 69%, 중간크기 분말이 9%, 작은 분말이 22%인 조성에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이때의 최대 상대 충전 밀도는 0.85이다. 입자크기비가 무한대인 극한적인 경우에 대하여 Lee[40]는 큰 분말이 67.1%, 중간크기 분말이 24.2%, 작은 분말이 8.7% 인 조성에서 최대 상대 충전 밀도 0.926을 얻을 수 있다고 하였으며, 다른 연구자의 경우에도[41,42] 유사한 결론을 내린바 있다. 또한 구형 분말에 대하여 불규칙 충전상태, 즉 0.64의 충전율을 고려하였을 때의 무한대의 크기비를 가지는 삼성분계 분말계에서 최대 상대충전밀도는 0.95라고 보고 하였다.[43] 이러한 결과들은 모두 큰 입자의 충전으로 남은 공간을 작은 입자가 채우는 순차적 모델에 근거한 것이며 이러한 상태를 균질한 충전으로 가정하여 도출된 것이다. 따라서 무한대의 크기비를 가정하였을 경우에만 나타나는 결과로 보아야 하며, 실제로 일정 크기비를 가지는 경우는 이러한 극한적인 결과에서 벗어나게 된다.

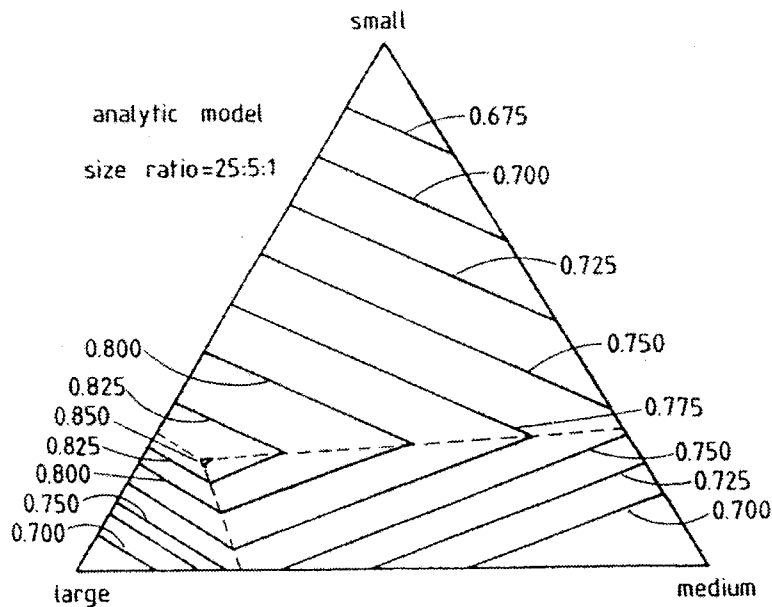


Fig. 23. Calculated isodensity contours for a trimodal mixture of spheres with a size ratio of 25:5:1. The optimization point occurs at a composition rich in large particles.

입자크기 차이의 비가 무한대에서 크게 벗어나는 경우는 최대 상대충전밀도를 나타내는 조성이 3 성분계 평면에 나타나지 않고 2 성분계 모서리에 나타날 수도 있다. Figure 24에 이러한 예를 나타내었는데, 2 성분계 즉 가장 큰 분말과 가장 작은 분말을 혼합하였을 경우에 최대 상대 충전밀도를 가지는 것을 확인할 수 있으며 이때 충전밀도는 0.8을 넘지 못하는 것을 확인할 수 있다.

반면에 사용한 입자크기의 비가 충분히 큰 경우 실제 충전밀도 등고선의 경향이 이론적인 계산으로부터 얻어진 조성도와 유사한 경향을 보이는 경우를 Fig. 25에 나타내었다. 이 경우 최대 상대 충전밀도가 3 성분계 특히 큰 입자가 충분히 많은 조성에서 나타나며 그 값도 0.85 이상인 높은 충전밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

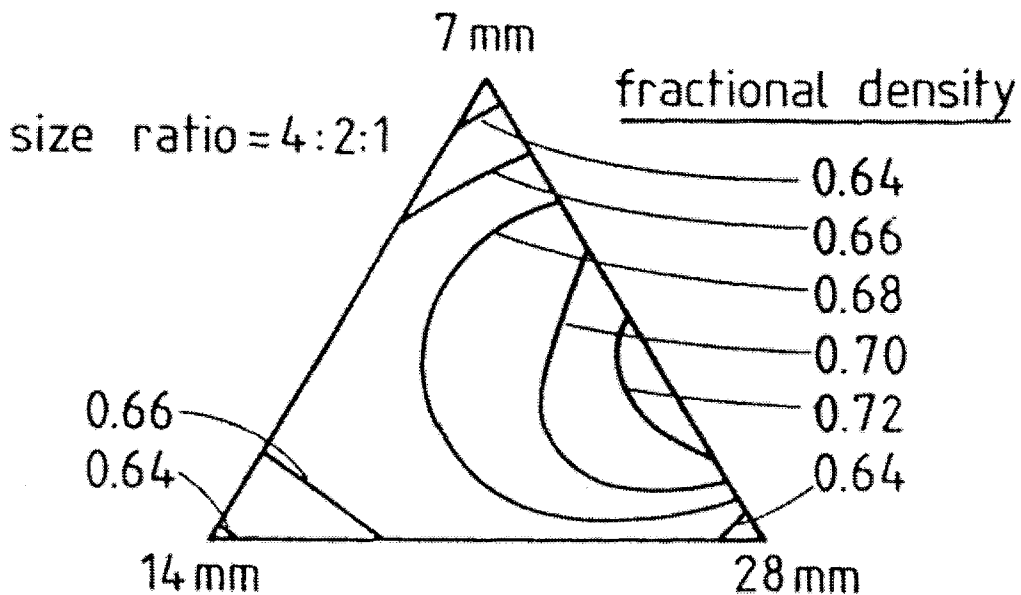


Fig. 24. Fractional density contours on the ternary composition plot for mixed spheres with sizes in the ratio 4:2:1. Note that the highest packing density occurs in the large-small binary.

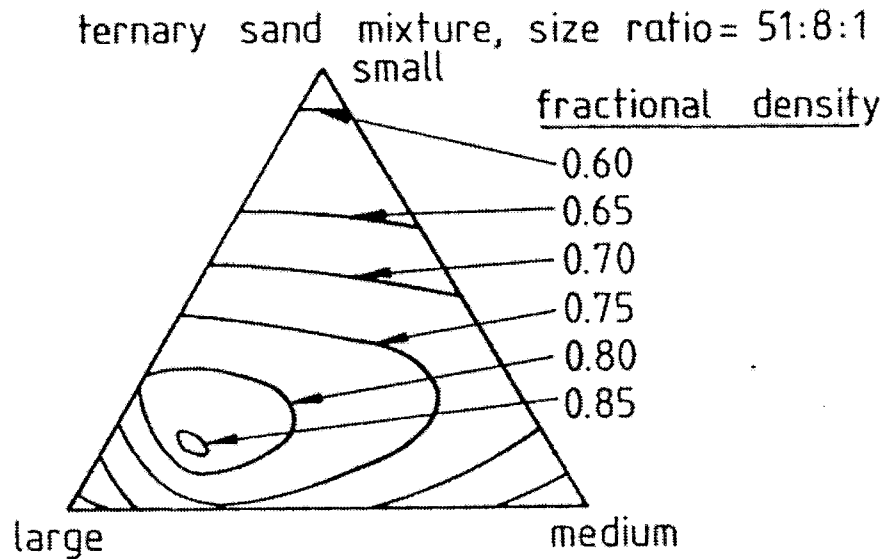


Fig. 25. The isodensity contours for trimodal sand mixtures with a size ratio of 51:8:1.

2. 실험 방법

출발원료로는 평균 입자크기가 350, 150, 60, 35, 8, 5 μm 인 $\alpha\text{-SiC}$ 분말(Showa Denko, Japan), 페놀 수지(KNG 100, Kolon chemical Co. Ltd., Korea)와 반응소결을 위한 실리콘 피상(Tokuyama Corp., Japan)을 사용하였다. 성형체를 제조하기 위하여 350, 60, 8 μm SiC 분말을 각각 60:15:25의 무게비로 칭량하고 SiC 분말에 대하여 5~20 wt%의 페놀 수지를 첨가하여 혼합한 후, 50×25 mm mold를 이용하여 15 mm 두께로 100~120 °C에서 10 MPa의 압력으로 40분 동안 열간 가압 성형하였다. 제조된 성형체는 1200 °C, 진공 분위기에서 1시간 동안 탄화시켰다. 반응소결은 탄화체 위에 피상의 실리콘을 올려놓고 10-1 torr의 진공에서 1550 °C로 1시간 동안 유지하여 행하였다. 이때 1200 °C까지는 5 °C/min의 속도로 승온하였으며, 이후 15 °C/min로 승온하였다. 사용한 실리콘의 양은 반응소결에 필요한 양과 반응소결 후 존재하는 잔류 기공을 채우는데 필요한 양을 고려하여 사용하였다. 성형밀도는 성형체의 기하학적인 부피와 질량으로부터 구하였으며, 소결체의 밀도는 ASTM C20에 따라 측정하였다. 상분석 및 미세조직 분석을 위해 X선 회절분석, 수은 압입

법(Mercury porosimetry, MIP), EDS, 광학현미경, SEM, TEM 등을 이용하였다.

불완전한 실리콘 침윤을 개선하기 위해 탄화체를 분위기 처리하거나 부식처리하였는데, H₂(99.99%순도)분위기, 950 oC에서 5시간 동안 유지하여 사용하거나 10 wt%로 희석한 HF 수용액에 담가 24시간 동안 유지한 후 에탄올에 세척, 건조하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 분말 트랜스퍼 몰딩

평균 입자크기가 350, 60, 8 μm인 3 성분계 α상 탄화규소 분말을 사용하여 공극부피를 줄여 최대충전밀도를 갖는 탄화규소 분말의 조성비를 조사하였는데, 약 500 g의 350, 60, 8 μm 탄화규소 분말을 각각 메스실린더에 담은 후 충전하여 얻은 탄화규소 분말의 충전부피로 3성분계 탄화규소 분말의 최대충전밀도를 계산하였다. 입자크기의 비가 충분히 큰 경우, 3성분계 이론 최대충전밀도 f_{mix} 는

$$f_{mix} = f_{350} + (1 - f_{350})f_{60} + (1 - f_{350})(1 - f_{60})f_8$$

이다.[16] 여기서 f_{350} , f_{60} , f_8 은 각 성분 분말의 충전부피로부터 계산된 상대 밀도이다. 최대충전밀도를 갖는 분말 성분 각각의 비율은 다음과 같이 표시된다.

$$X_{350} = f_{350} / f_{mix}$$

$$X_{60} = (1 - f_{350})f_{60} / f_{mix}$$

$$X_8 = (1 - f_{350})(1 - f_{60})f_8 / f_{mix}$$

여기서 X_{350} , X_{60} , X_8 은 최대충전밀도를 이루는 각 성분 분말의 비율이다. 따라서 350, 60, 8 μm 크기의 탄화규소 분말이 각각 무게비로 65%, 25%, 10%일 때 최대충전밀도는 89%였다.

최대충전밀도를 갖는 것으로 계산된 조성을 기초로 350, 60, 8 μm 탄화규소 분말의 혼합조성을 변화시켜 준비한 혼합분말에 5 wt%의 페놀 수지를 첨가하여 혼합 후 성형체를 제조하였다. 조사한 혼합조성을 분말 크기를 나타내는 삼성분계 도형

에 나타내었다.(Fig. 26) 조성의 결정은 이론적으로 계산된 최대 충전밀도를 가지는 조성의 부근으로부터 방사 방향으로 변화시켰다. 조성에 따른 가압성형체의 성형 밀도는 Table 8과 같으며, 350, 60, 8 μm 크기의 탄화규소 분말이 각각 무게비로 60%, 15%, 25%일 때 최대충전밀도 71%였다. 실측된 최대충전밀도가 이론값에 비하여 낮고 그 조성도 다른 것을 알 수 있는데, 이는 탄화규소 분말이 구형입자가 아니고 각 분말의 크기비가 충분히 크기 않았기 때문으로, 이상적인 충전모델을 적용한 계산값과는 차이가 있었던 것으로 판단된다.[23]

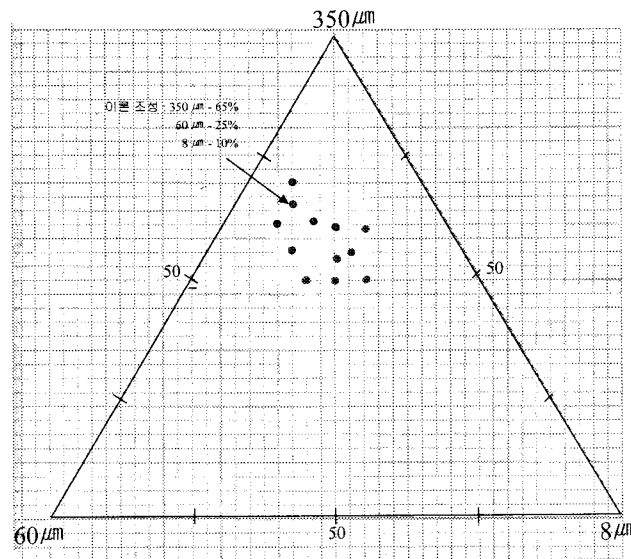


Fig. 26 Investigated composition points near the composition of calculated maximum packing density in three component system

그러나 최대 충전밀도를 나타내는 조성이 이론값을 보이는 조성 부근에서 나타나는 것으로 보아 이론적인 계산에 의해 최대충전밀도의 조성을 예측하고 그 조성 부근을 실험적으로 조사하여 실제 최대충전밀도를 가지는 조성을 확인하는 것이 매우 유용을 알 수 있었다. 반응 소결 탄화규소에서 탄화규소 성형체의 최대충전밀도를 달성하는 것은 최종 소결체의 잔류 실리콘량을 최소로 하는 조성에 해당하므로 이에 대한 확인은 매우 중요하다.

최대충전밀도를 갖는 것으로 나타난 조성을 이용하여 5~20 wt%의 페놀 수지를

첨가하여 프리폼을 제조하였다. Fig. 27은 페놀 수지의 첨가량에 따른 성형체의 상대밀도를 나타낸 것인데, 탄화규소 분말에 대하여 13 wt%의 페놀 수지를 첨가하여 얻은 성형체의 경우 3성분계 탄화규소 입자사이에 형성된 공극을 페놀 수지가 완전히 채워 최대성형밀도를 갖는 것으로 나타났다.

Table 8. Green density variation of the samples with different compositions formed by compression molding.

실험 No.	SiC 분말의 조성 (wt%)			성형밀도 (g/cm ³)
	평균입경 350 μ m	평균입경 60 μ m	평균입경 8 μ m	
1	65	25	10	2.13
2	61	30	9	2.18
3	70	22	8	2.11
4	62	23	15	2.27
5	60	20	20	2.31
6	55	30	15	2.27
7	55	20	25	2.32
8	44	23	23	2.31
9	60	15	25	2.33

수지의 첨가량이 17 wt%이상인 경우에는 상대 성형 밀도가 100%에서 포화되는 것을 알 수 있는데 이는 탄화규소의 골격구조에 의해 형성된 공극이 약 13 wt%의 수지가 모두 채우고 남은 수지는 이러한 공극 구조를 팽창시킨다는 것을 의미하므로 결과적으로 탄화규소만의 충전밀도를 저하시키는 효과가 있음을 의미한다. 즉 수지가 13 wt%를 초과하여 첨가된 시편의 경우 수지의 탄화율이 50 ~ 60% 이므로 탄화과정중 잉여의 공극을 형성하게 되고 이로 인해 최종 반응소결체의 잔류실리콘량을 증가시키는 현상이 발생하게 되는 것이다. 이러한 경향은 수지의 첨가량이 증가함에 따라 탄화후의 밀도가 17 wt%의 수지가 첨가된 경우 최대의 값을 보이고 이에 따라 반응소결체의 탄화규소만의 밀도도 같은 경향성을 보이는 것으로 쉽게 확인할 수 있다. 여기서 최종 반응소결체의 잔류 실리콘량을 10 vol% 이하로 제어하기 어려움을 예상할 수 있는데 이는 성형체에서 첨가된 탄화규소만의 충전 밀도의 함수이므로 향후 충전 밀도의 향상을 꾀하는 방안을 수립해야 함을 시사하는 것이다.

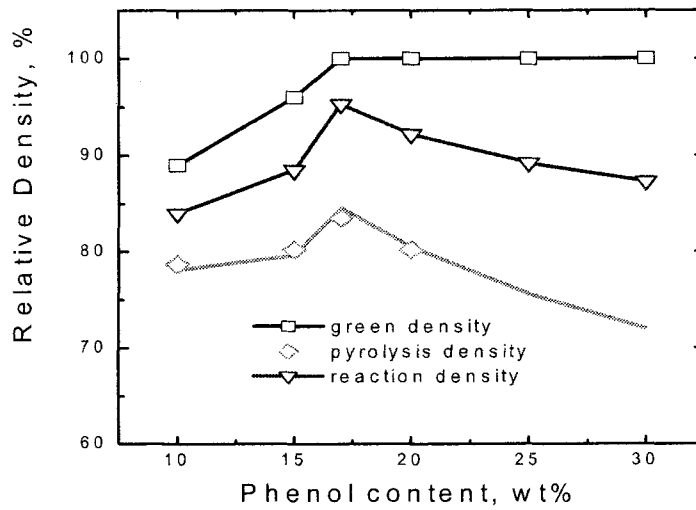


Fig. 27. Variations of density as a function of phenol resin contents. Lines are corresponds to the calculated contours and polygons to the experimental data.

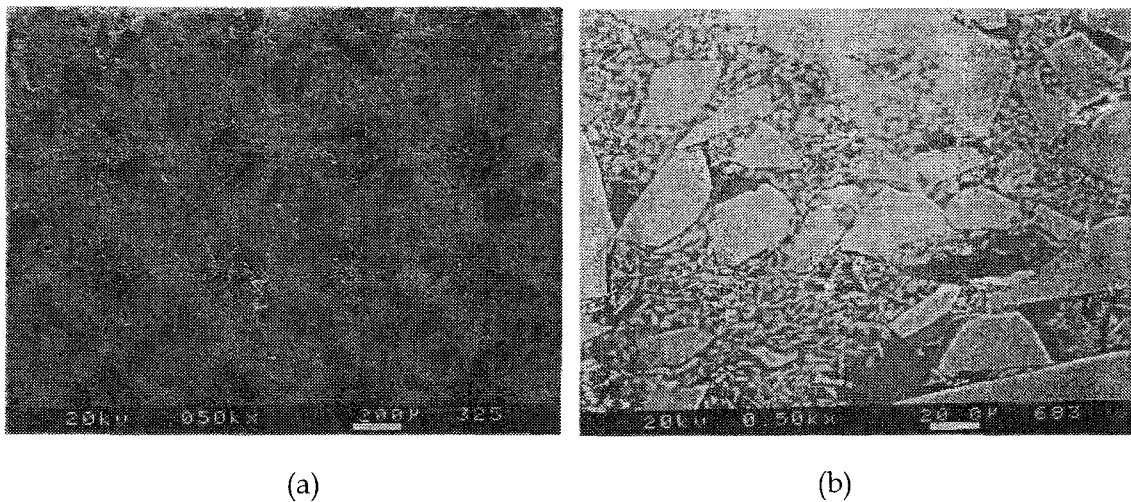


Fig. 28. Microstructures of the sample formed by compression molding and carbonized at 1200 °C, subsequently. The starting powders were mixed by conventional dry milling. Micrograph showing (a) the 3-component mixing state in low magnification and (b) medium and fine powder mixing state in high magnification.

분말 컴프레션 몰딩법을 사용한 경우에 이론적인 충전밀도보다 낮은 최대 충전밀도를 얻음으로써 예상되는 높은 잔류 실리콘량은 앞서 논의한 바와 같이 불균일한 충전구조로 인한 충전밀도의 저하현상 때문으로 판단된다. Figure 28에 150, 35, 5 μm 의 3 성분계 탄화규소 입자를 사용하여 분말 컴프레션 몰딩법으로 성형한 시편의 탄화 미세조직을 나타내었다. 조대한 입자의 불균일 분포(Fig. 28(a))를 쉽게 관찰할 수 있었으며 증립과 미립도 그 분포가 균일하지 않았음을 알 수 있다. 이러한 탄화규소 입자의 불균일 분포는 반응소결시의 실리콘 용침에도 영향을 미칠 수 있는데 Fig. 29에 반응소결 후의 미세조직을 나타내었다. 실리콘이 균일하게 용침되지 않아 반응소결이 완결되지 않아 하부에 미반응 지역을 관찰할 수 있었다. 이러한 불완전한 용침은 불균일한 충전구조로 인한 불균일 기공구조에 의한 것으로 판단된다. 앞서 논의한 바와 같이 기공구조가 반응소결중 발생하는 기공의 닫힘현상을 충분히 극복할 수 있을 만큼 적절히 크고 개기공 구조를 가져야 하는데 반해 이 경우 불균일 충전으로 인한 국부적 충전밀도 차이로 반응소결에 의해 기공의 닫힘현상이 발생한 것으로 판단된다. 용융실리콘이 기공을 통한 이동이 억제되는 경우 더 이상의 반응소결은 일어나지 않는다.

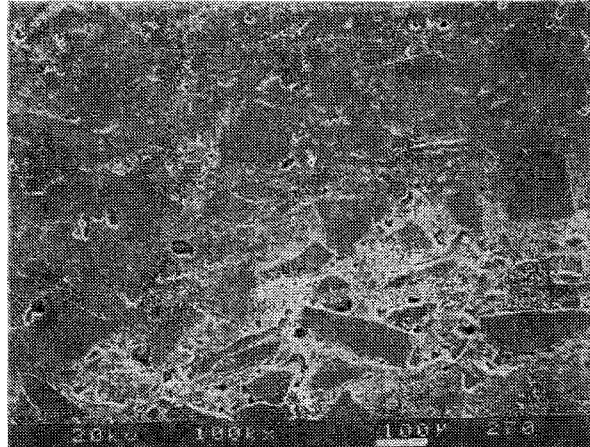


Fig. 29. Microstructure of the sample reaction-sintered at 1500 °C for 1 h, showing the incomplete infiltration of silicon melts.

이러한 극심한 불균일 분포의 원인으로서는 건식 혼합 후 성형까지의 공정에서 발생한 입자들의 편석으로 판단되었다. 혼합된 분말을 몰드에 채우는 공정에서 주어

진 외력에 의해 미립의 입자들이 조립의 입자들에 의해 형성된 공극을 통해 중력방향으로 편석되는 현상을 그 원인으로 지적할 수 있다. 따라서 건식혼합된 분말의 경우 취급에 매우 주의를 요함을 알 수 있다. 이러한 불균일한 입자분포는 성형시 충전밀도를 저하시키고, 반응소결을 시키기 위해 Silicon infiltration시 SiC로 전환 후 남은 기공에 Silicon이 완전하게 침투되지 못하게 하는 원인이 되는 것으로 예상되었다. 또 최종적으로 RBSC 제품 제조시 불균질한 입자분포로 인하여 제품의 기계적 강도를 저하시킬 수 있다.

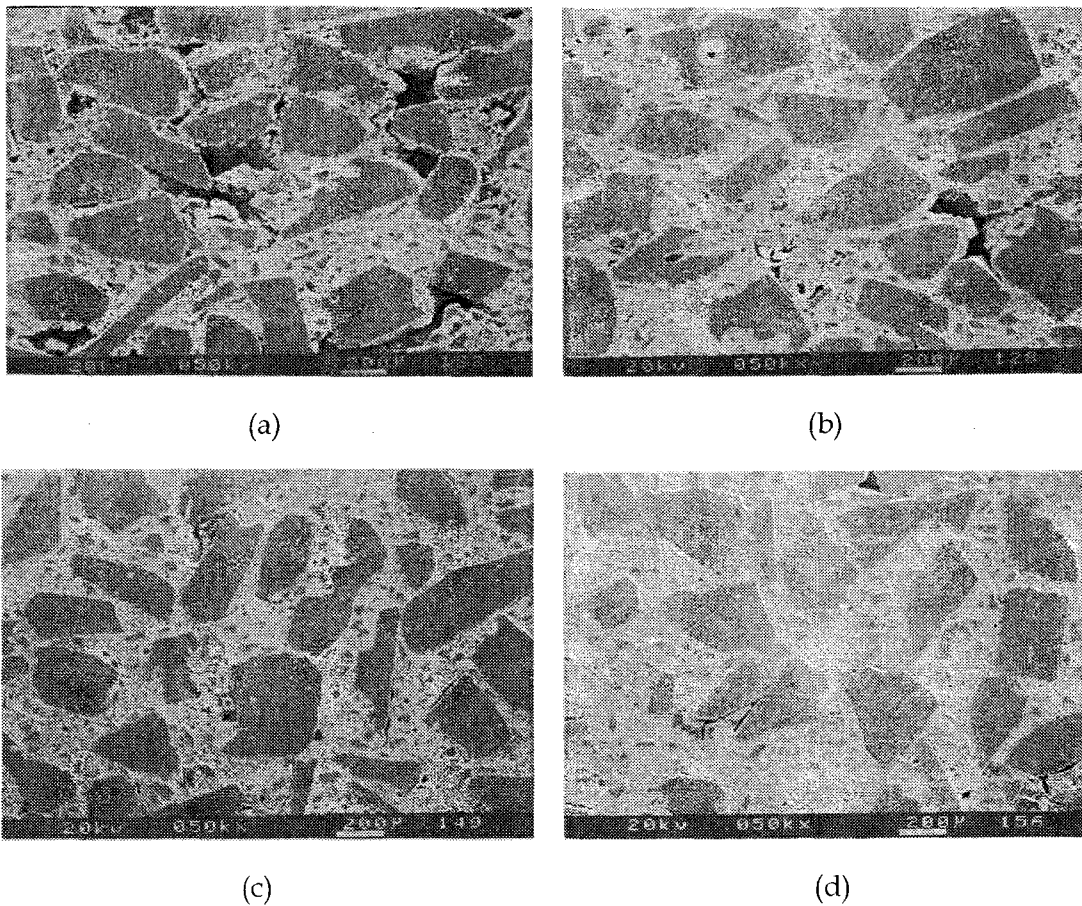


Fig. 30. SEM image of preform as a function of phenol resin contents: (a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 17wt%, and (d) 20wt%.

수지 첨가량에 따라 제조한 성형체의 탄화 후 미세조직을 Fig. 30에 나타내었다. 5, 10 wt%의 수지를 첨가한 경우, 탄화규소 입자 사이에 형성된 공극을 모두 채우지 못한 것을 관찰할 수 있는 반면, 17 wt%의 수지를 첨가하여 얻은 성형체의 경우에는 탄화규소 입자사이의 공극을 모두 채워 치밀한 것을 확인할 수 있다. 한편, 17 wt% 이상의 수지가 첨가되면 상대 성형밀도는 100%이나 잉여의 수지가 서로 접촉하고 있던 탄화규소 입자간의 거리를 확장시켜 성형체의 전체부피를 증가시키고 페놀 수지를 제외한 탄화규소 만의 충전밀도는 감소되었다. 따라서 잔류 실리콘의 양을 최소화하기 위해서는 15~17 wt%의 페놀 수지가 첨가된 성형체를 제조하여야 함을 알 수 있다.

성형체를 탄화 및 반응소결하여 X선 회절분석한 결과를 Fig. 31에 나타내었다. 알파상 탄화규소 (6H, 15R), β 상 탄화규소(3C type) 및 잔류 실리콘의 결정상이 관찰되었으며, 탄소나 SiO_2 의 결정상은 관찰되지 않았다. 여기서, α 상 탄화규소는 출발 원료에 해당하며 β 상 탄화규소는 성형체 내의 탄소와 외부로부터 공급된 용융 실리콘과의 반응으로 생성된 탄화규소이다.[44-46] 5 wt%의 수지를 첨가하여 얻은 경우에 비하여 12 wt%의 수지가 첨가된 시편에서 실리콘 결정 피크가 상대적으로 작으며, 반대로 β 상 탄화규소의 결정 피크는 증가한 것으로 보아 β 상 탄화규소의 생성이 증가되었을 뿐 아니라 잔류 실리콘은 감소하였음을 알 수 있다.

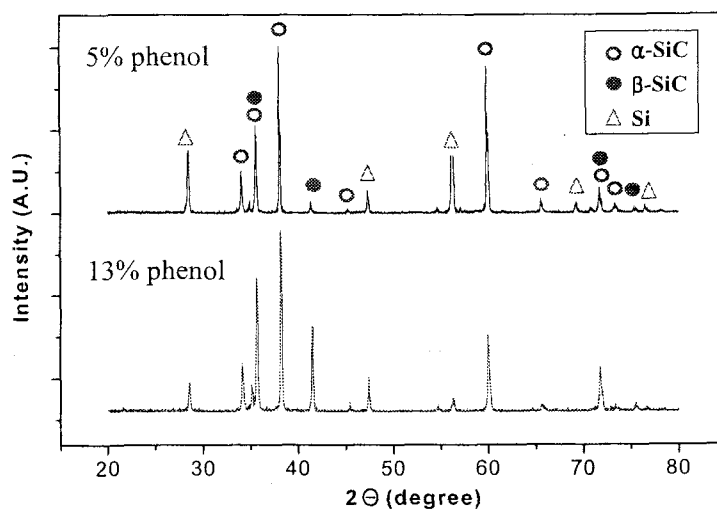


Fig. 32. X-ray diffraction patterns of the samples contains 5 wt% and 13 wt % phenol resin reaction-bonded at 1520 °C.

페놀 수지를 13 wt% 첨가한 성형체를 반응소결한 후의 미세조직을 Fig. 32에 나타내었다. 반응소결 후 탄화규소가 생성되고 남은 잔류 공극을 용융 실리콘이 내부까지 침윤하여 치밀한 반응소결 탄화규소를 형성하였다. 그러나 소결체 내부에는 그림에서와 같이 선형의 공극이 일부 존재하였는데, 광학 현미경에 의한 관찰 결과, 이러한 공극은 350 μm 탄화규소 입자의 표면을 따라 존재하는 것으로 확인되었다. (Fig. 33)

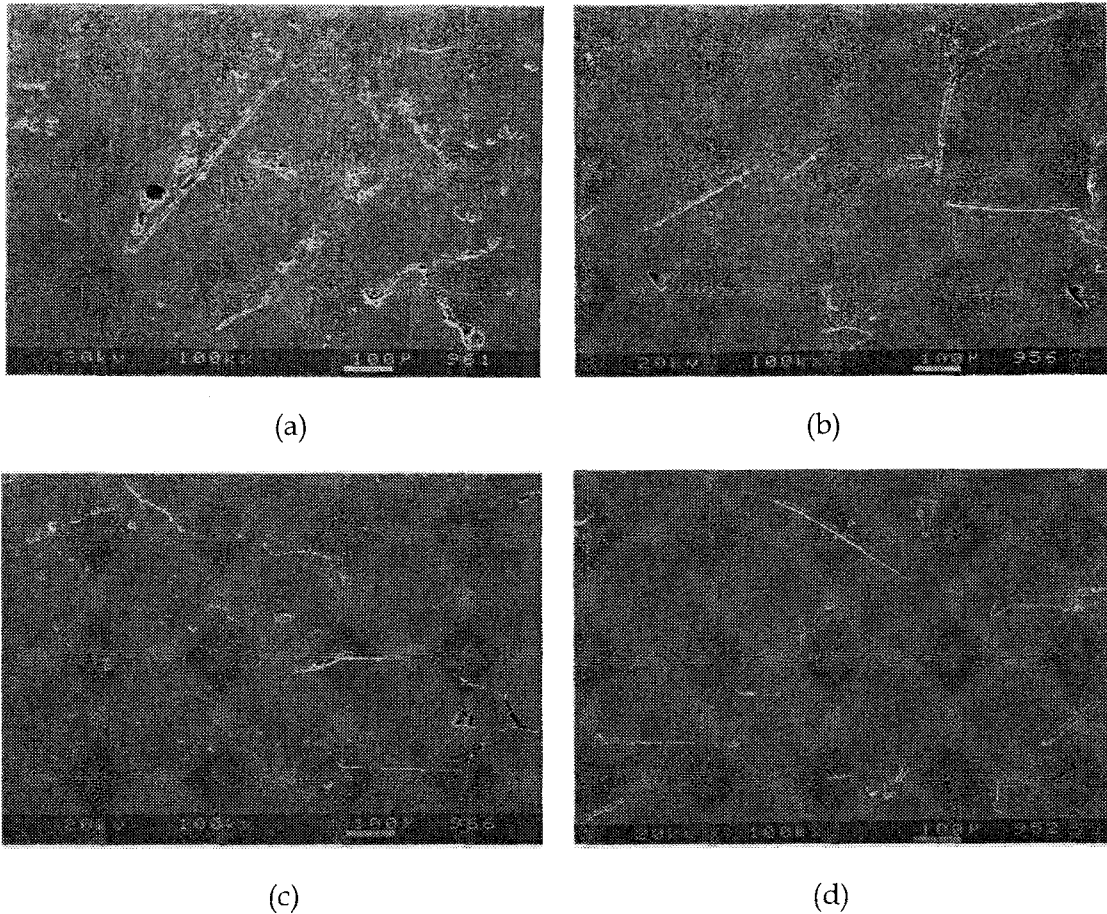


Fig. 32. SEM image of samples reaction bonded at 1520 °C as a function of phenol resin contents: (a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 13wt%, and (d) 15wt%.

불완전한 실리콘 침윤의 원인은 높은 충전밀도에 의한 폐기공의 형성 및 잔류 실리카에 의한 것으로 추정할 수 있다. 본 연구에서는 잔류 실리콘의 함량을 최소화

하기 위하여 탄화규소의 충전율을 70% 이상으로 높인 후 수지를 첨가하여 성형체를 제조하였으므로 기공의 크기가 작고 국부적으로 폐기공이 존재할 가능성이 높다. 따라서 반응소결 중 용융 실리콘이 내부까지 완전히 침투하지 못할 수 있다. 그러나 과도한 충전으로 인하여 발생하는 폐기공의 모양은 다면체 혹은 불규칙한 모양을 형성하여야 하는데도 불구하고 미세조직에서 관찰된 기공의 모양이 선형이며 조립의 탄화규소 입자표면을 따라 발생한 것으로 보아 충전밀도 향상에 의한 폐기공 형성이 선형공극 형성의 원인은 아닌 것으로 판단된다.

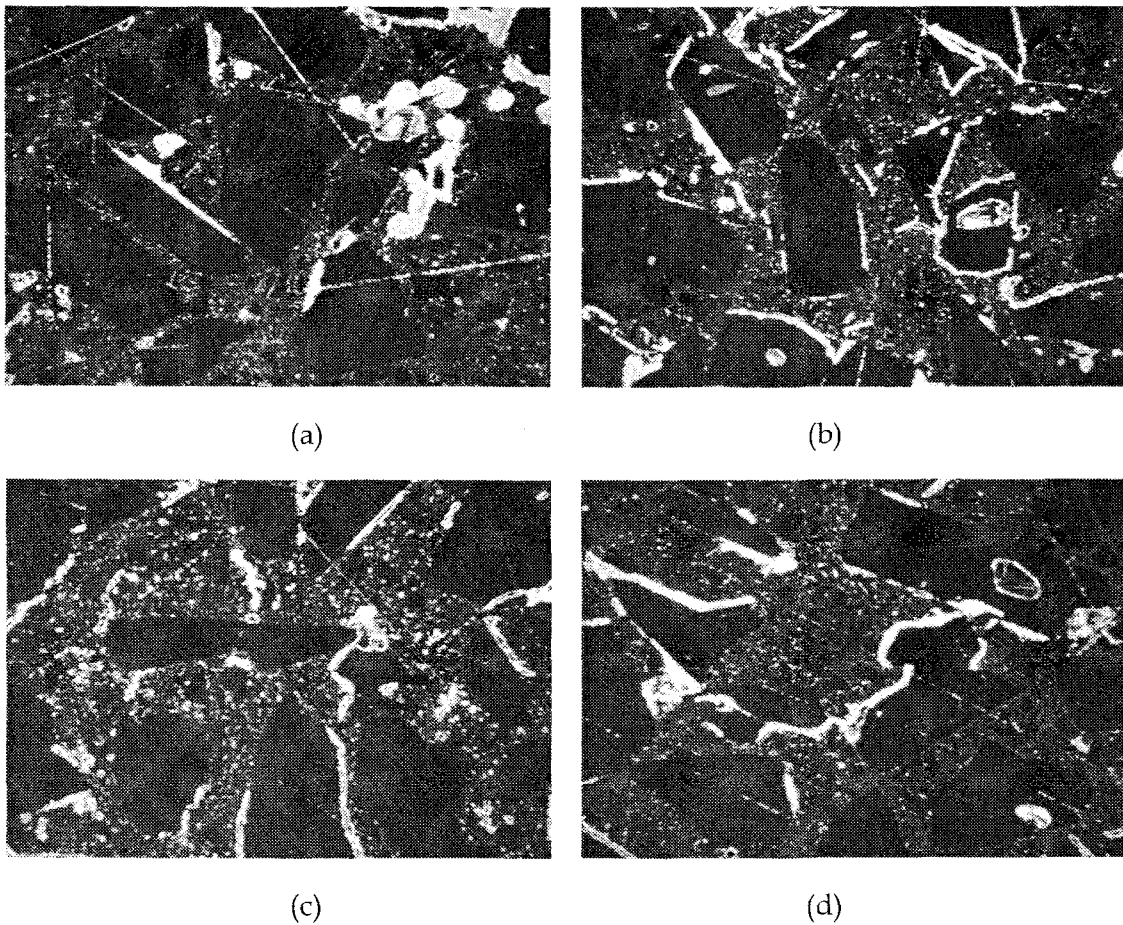


Fig. 33. Optical microstructures of the samples reaction bonded at 1520 °C as a function of phenol resin contents: (a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 13wt%, and (d) 15wt%.

소결체 내에 선형의 공극이 존재하는 350 μm 탄화규소 입자계면의 TEM 관찰 결과를 Fig. 34에 나타내었다. 탄화규소 입자의 표면에 10~18 nm의 균일한 두께로 비정질 SiO_2 산화층이 존재하는데, 모든 선형공극의 계면에 동일하게 관찰되는 것으로 보아 비정질 SiO_2 산화막이 공극형성 및 불완전 침윤과 관계되는 것으로 판단된다. 탄화규소 및 탄소에 대한 용융 실리콘의 젖음각은 각각 30° 및 $0\sim 30^\circ$ 로 wetting이 쉽게 일어나지만, SiO_2 에 대해서는 90° 이상이다.[47] 따라서 탄화규소 입자의 표면에 SiO_2 가 존재하는 경우 높은 젖음각으로 인해 용융 실리콘의 침투가 용이하지 않아 탄화규소 입자의 표면을 따라 불완전 침윤현상이 발생한 것으로 판단된다.

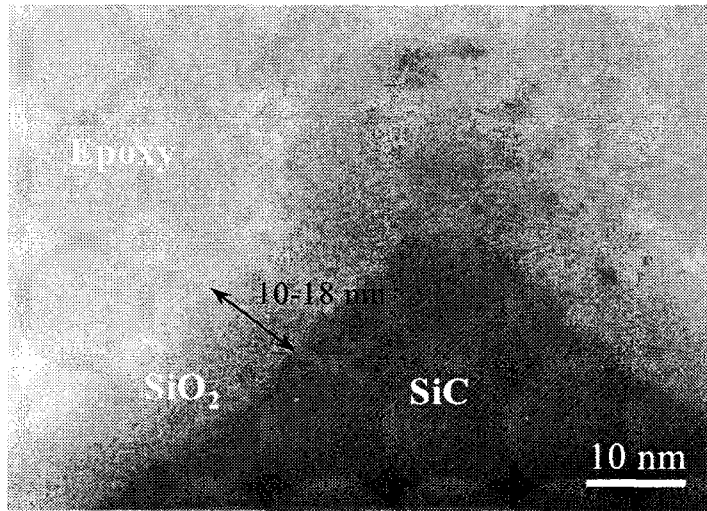


Fig. 34. TEM micrograph of interface between the linear void and the large SiC grain of 13wt%-phenolic resin added sample reaction-sintered at 1550°C for 1h in vacuum.

탄소와 용융 실리콘이 반응하여 탄화규소를 생성하는 반응소결 중에는 반응열로 인해 국부적으로 온도가 2000°C 이상으로 상승하며, 이 때 잔류 SiO_2 는 실리콘에 용해된 carbon과 반응하여 기상의 SiO 또는 탄화규소로 환원된다. 그러나, 기상의 SiO가 반응소결 중 제거되지 않고 시편 내에 고립되는 경우 잔류기공을 용융 실리콘이 더 이상 채우지 못하게 하여 불완전 침윤의 원인이 될 수 있다. 따라서 선형

의 기공 계면에서 관찰되는 SiO_2 층은 고립된 SiO 기체가 냉각시 탄화규소 표면에 증착된 것으로 판단된다.[48] 산화층이 탄화규소 원료분말의 산화에 의하여 생성된 경우, 일반적으로 SiO_2 내에 흑연층이 관찰된다는 이전의 결과와는 달리 본 실험에서는 산화층에 흑연층의 흔적이 없는 점도 기상의 재 증착에 의한 것임을 입증한다.

나. 전처리에 의한 실리콘 침윤 현상 제어

Fig. 35에 탄화체를 수소 분위기에서 950°C , 5시간 동안 열처리한 후, 반응소결하여 얻은 소결체의 미세조직을 나타내었다. 선형의 공극은 관찰되지 않았으며 시편 전체에 고르게 치밀화된 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 경향은 수지의 첨가량이 적은 시편의 경우 더욱 확연하여 완전 치밀화된 반면, 최소의 잔류 실리콘을 함유할 것으로 예상되는 13 wt%의 수지가 첨가된 시편의 경우 극히 일부의 선형기공만이 존재하였다. 따라서 탄화규소 원료분말에 존재하는 산화물은 수소 분위기에서 열처리하는 동안 환원되어 시편 내부에서 제거된 것으로 판단된다.[49] 한편, 탄화체를 10 wt%의 불산 희석용액에 48시간 동안 부식시킨 후 반응소결한 시편의 미세조직을 Fig. 36에 나타내었다. 수소분위기에서 열처리한 경우와 마찬가지로 실리콘이 채워지지 않은 선형공극의 수가 현저히 감소하여 치밀화 되었음을 알 수 있었다.

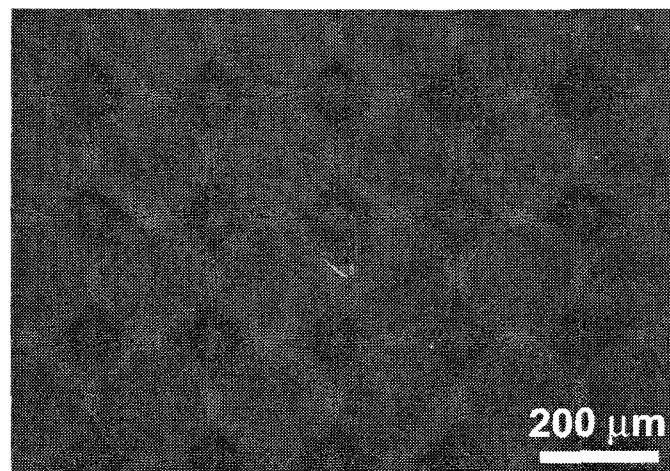


Fig. 35. Microstructure of 13wt%-phenolic resin added sample heat-treated at 950°C for 5h in H_2 and then reaction-sintered at 1550°C for 1h in vacuum.

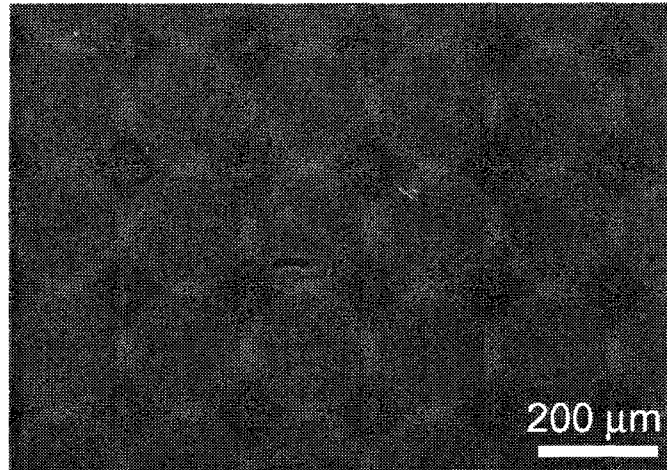


Fig. 36. Microstructure of 13wt%-phenolic resin added sample acid-treated in 10%- HF aqueous solution and then reaction-sintered at 1550°C for 1h in vacuum.

열처리 혹은 산처리에 의한 치밀화, 즉 실리콘의 침윤 향상은 잔류 산화물의 제거에 기인하는 것이므로 처리과정 중 기상 혹은 액상이 시편 내로 효과적으로 유입되어야 한다. 이는 탄화체의 개기공 구조가 매우 중요함을 의미하는데, Fig. 37에 탄화체의 개기공 분포를 측정하여 나타내었다. 5 wt%의 수지가 첨가된 성형체의 경우가, 13 wt%의 수지가 첨가된 경우에 비해 개기공의 크기가 크고 기공율도 높았다. 치밀한 반응소결체를 제조하려는 경우, 산화물 제거를 위한 환원분위기 열처리 및 산처리가 필요함을 확인 할 수 있으며, 특히 잔류 실리콘 량을 최소화하기 위하여 성형밀도를 높게 하는 경우 탄화체의 기공율이 낮고 기공크기가 상대적으로 작으므로 장시간 처리해야 한다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

반응소결 탄화규소의 잔류 실리콘 량을 최소화하기 위하여 최대 충전밀도를 계산하고 이를 바탕으로 실제 성형체를 제조하였다. 성형체는 분말 컴프레션 몰딩법을 사용하여 제조하였는데, 충전밀도가 높은 성형체를 반응소결한 경우, 시편 내부에

조립의 탄화규소 입자주위로 선형의 공극이 관찰되었다. 이러한 충전밀도의 증가로 인한 불완전한 침윤현상은 반응소결 중의 성형체 내부로부터 산화물의 제거가 원활하지 않아 시편 내에 포획되었기 때문이었다. 포획 기체에 의한 불완전 침윤현상을 개선하기 위하여 반응소결 전 열처리 및 산처리를 수행하였으며 이때, 반응소결 후 선형공극의 수가 현저히 감소하였다. 전처리 효과는 탄화체의 기공구조 및 기공율에 의존하였는데 기공이 미세하고 기공율이 낮은 경우 장시간의 전처리가 필요한 것으로 판단되었다.

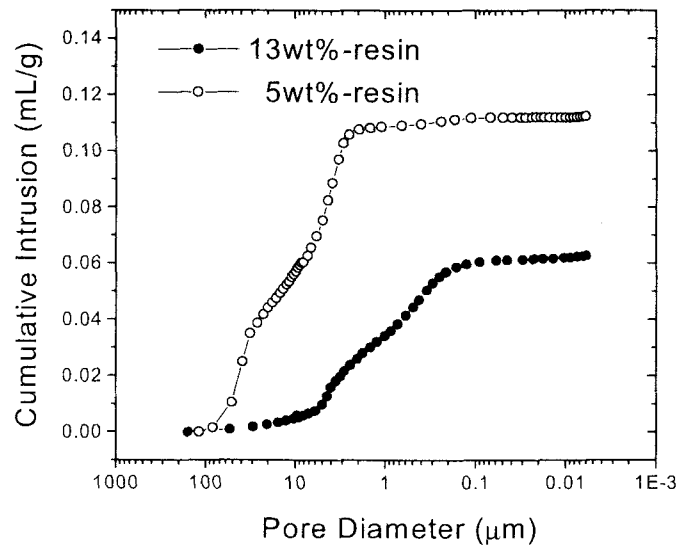


Fig. 37. Pore size distributions of the 13wt% and 5wt%-phenolic resin added samples. Samples are carbonized at 1200°C for 1h in vacuum.

제 4 절 과립 컴프레션 몰딩

1. 과립 컴프레션 몰딩

가. 충전구조의 불균일 현상

앞선 실험에서 분말 컴프레션 몰딩과 분말 트랜스퍼 몰딩에서 공통적으로 나타난 현상은 입자의 불균일 혼합 혹은 원심 성형중의 입자편석 이라 할 수 있다. 이러한 충전구조의 불균일성은 본 연구와 같이 여러 가지 크기의 분말을 혼합하여 사용하거나 구성 분말간의 비중 차이가 매우 큰 복합 분말계에서 발생하는 현상이라고 볼 수 있다. 입경 분포가 넓은 원료 분말을 사용하여 성형체의 충전 밀도를 증가시키는 다성분계 분말충전(multimodal powder packing)은 서로 다른 크기의 입자가 균일하게 분포할 때만 얻을 수 있다.[23]

본 연구에서 시도하고자 하는 과립 트랜스퍼 몰딩에서도 충전 기본 단위인 과립 상태에서 다성분계 원료분말과 결합제 수지의 균일한 분포를 얻는 것이 성형체의 충전구조 균일성을 확보할 수 있는 선결조건이라 할 수 있다. 즉, 균일한 충전구조의 과립을 컴프레션 몰딩하여 과립의 재배열과 변형, 그리고 과립 내 구성입자의 재배열을 유도함으로써 모든 구성 분말입자의 국부적 이동만으로 충전밀도를 극대화하는 방법이다. 이러한 방법으로 구성 입자의 편석을 억제함은 물론 결합제 수지의 모세관 이동을 억제하여 성형체의 충전밀도를 증가시키는 것은 물론 성형체의 물리화학적 균질성을 극대화할 수 있다.

나. 세라믹 분말의 과립화.

세라믹스의 성형공정에서 사용되는 원료분말은 주로 과립의 형태로 사용되는데 이는 과립화 되지 않은 미립의 분말은 성형 몰드로 자동 이송될 때 재현성 있는 분말의 공급이 어렵기 때문이다. 미립의 분말을 사용하는 경우 분말자체의 안식각은 매우 크므로 유동성이 낮고 또한 분말공급의 재현성이 낮다. 따라서 안식각을 최대한 줄임으로써 성형몰드 내의 추가적인 에너지의 공급이나 기계적인 동작 없이 균일한 충전을 이루어야 할 필요성이 있다. 이를 위해 미립의 분말을 의도적으로 약 응집시킴으로써 과립화하여 사용하게 되는 것이 일반적이다.

이러한 분말의 응집화 즉 과립제조는 복합조성의 분말을 사용하는 경우 부수적으

로 여러 긍정적인 효과를 얻을 수 있는데, 서로 다른 세라믹 분말간에 비중차나 입자 크기차가 존재하는 경우 분말의 이송이나 몰드 채움 공정시 조성분리현상이 발생하게 된다. 그러나 분말을 과립으로 제조하여 사용하는 경우 이러한 원료 분말의 조성 분리현상이 억제될 수 있다. 또한 과립의 충전율을 임의로 제어함으로써 원료분말의 혼합체를 그대로 사용하는 경우와 비교하여 성형시의 압축율을 제어할 수 있고 이로 인해 일축성형시 발생하는 성형체내의 성형밀도 불균일화 현상도 최소화할 수 있다.

세라믹 원료분말을 과립화하는 대표적인 방법으로는 분무건조[50]와 동결건조가 있다. 분무건조는 장치가 간단하고 비용이 비교적 저렴하여 가장 많이 사용되는 방법인데, 과립제조시 특히 건조과정 중 결함의 발생가능성이 높아 정밀한 제어가 필요한 경우에는 경제성은 떨어지지만 동결건조가 선호되기도 한다. 분무건조로 제조한 과립의 경우 세라믹 분말을 함유한 액적이 비산하는 동안 액상매체의 건조 경로가 과립의 내부에서 표면을 따라 느리게 이동하여야 하므로 그 동안 미립 조성의 분말이나 결합제 시스템이 분말의 표면으로 이동하여 과립내의 조성 불균일 현상이 발생할 가능성이 매우 높다. 한편 동결건조된 과립의 경우 액적내의 액상매체를 고화시킨 후 이를 승화에 의하여 기상상태로 제거함으로써 이러한 불균일 현상을 억제시킬 수 있으며, 분무건조로 제조된 과립에 비하여 높은 기공율을 가지도록 유도할 수 있어 성형시 높은 압축비를 필요로 하는 제품의 제조에 주로 사용되는 경향이 있다.

그러나 본 연구에서는 위와 같은 과립제조방법을 사용하기에는 어려움이 있을 것으로 판단되었는데, 탄화규소는 분말의 형상이 각지고 연마제로 사용되기 때문에 액적의 비산을 위해 노즐을 통과시킬때 노즐의 손상이 심각할 수 있으며, 특히 350 μm 이상의 조립분말을 사용하는 경우 액적 비산이 불가능할 것으로 판단되었다. 즉 매우 가볍고 입자가 미세한 나노크기의 carbon black에서부터 크기가 매우 큰 조립 분말까지 다성분계 분말을 균일하게 함유하는 새로운 개념의 과립이 제조되어야 할 필요성이 있다.

본 연구에서는 이러한 요구조건을 충족하는 새로운 개념의 과립화 공정을 개발하였다. 액상응결법 (Liquid Condensation Process)으로 명명한 과립화 공정은 간단한 장치를 이용하여 기공율 및 분말의 크기 분포를 자유자제로 제어할 수 있는 기술에 해당하며 이러한 분말특성과 이러한 과립을 이용하여 과립 컴프레션 몰딩한 성형체의 미세조직을 통해 과립특성의 우수성에 대해 논의하도록 하겠다.

2. 실험방법

가. 페놀 코팅법에 의한 과립의 제조

페놀코팅 방법으로 혼합분말을 준비하기 위하여 350, 60, 8 μm 크기의 SiC 분말 (SHOW DENKO, GC)을 사용하였으며, 경화제가 첨가되어 있는 페놀수지(KNG 100, 코오롱유화)와 용매로써 1-Butanol($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$, Junsei, 99%)을 사용하였다. Fig. 38에 SiC 입자에 페놀수지를 코팅하는 방법을 간단하게 나타내었다. 350, 60 μm SiC 분말 각각에 경화제가 첨가되어 있지 않은 페놀수지(KNS 805)를 SiC 분말에 대하여 5wt% 첨가 후, impeller와 hot plate를 이용하여 90 $^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 가열 및 교반하여 페놀수지가 모두 용해되어 SiC 표면에 코팅되도록 하였다. 코팅된 페놀수지를 경화시키기 위하여 첨가된 페놀수지에 대하여 20wt%의 HMT를 증류수 10cc에 녹여 준비한 HMT 수용액을 첨가 후 90 $^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 교반하였다. 페놀이 코팅된 350, 60 μm 분말과 코팅이 안된 8 μm 크기의 SiC 입자를 52:24:24의 무게비로 첨가한 후, ball mill을 이용한 dry mixing 방법으로 2시간 동안 혼합하여 8 μm 입자가 350과 60 μm SiC 입자의 표면에 부착되도록 하였다.

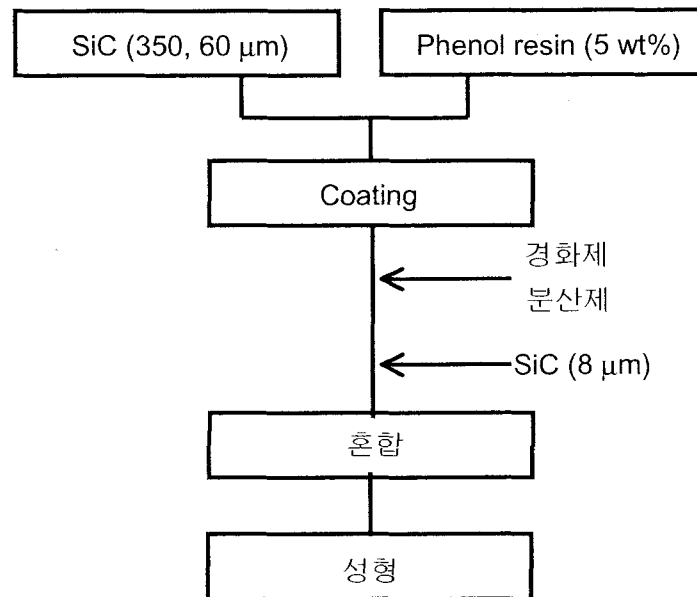


Fig. 38. Experimental procedure for forming using phenol coating methods

나. 액상응결법에 의한 과립의 제조

각 입자의 충전밀도로부터 계산된 이론적인 조성비를 근거로 하여 최대충전밀도를 가지는 입자의 조성을 결정하고 이러한 조성을 함유한 슬러리를 제조하였다. 혼합 및 혼련은 통상적인 세라믹 혼합법을 사용하였으며 용매로는 부탄올과 에탄올을 사용하거나 그 혼합용액을 사용하였다. 350, 60, 8 μm SiC 입자를 무게비로 칭량하여 ball mill을 이용하여 건식으로 2시간 동안 혼합하였으며, binder 용액은 일정량의 페놀수지(KNG 100)를 용매인 부탄올 및 에탄올 그리고 그 혼합용액에 녹여 준비하였다. 100g의 SiC 혼합분말을 binder 용액에 첨가하여 상온에서 30분 동안 혼합한 후, 약 85 $^{\circ}\text{C}$ 의 증류수에 슬러리를 drop시켜 강한 교반과 함께 10분 동안 유지하여 경화시켰으며, 경화된 혼합분말은 filtering 후 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 동안 건조하였다. Figure 39에는 Coat-Mix 방법을 이용한 혼합분말의 준비과정을 간단하게 나타내었다.

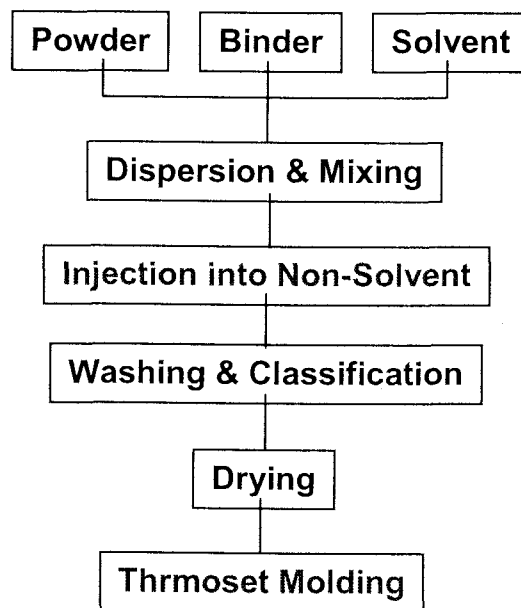


Fig. 39. Experimental procedure for forming using the granule synthesized by liquid condensation process.

다. 성형 및 탄화

다양한 조성의 혼합분말로부터 제조된 과립은 50×25mm 크기의 금속몰드를 이용하여 열간 압축성형하여 성형하였다. 열간압축 성형체는 Caver press를 이용하여 각각 준비한 혼합분말을 100~120 °C에서 약 10 MPa의 압력으로 제조하였으며, 시편의 크기는 50×25×7mm 였다. 성형체는 건조기를 이용하여 100°C에서 12시간 동안 curing한 후, 진공 중에서 1200°C, 1시간 동안 열처리하여 탄화하였다. 성형 및 탄화 후의 밀도를 각각 측정하여 비교하였다.

라. 반응소결 및 미세조직 관찰

탄화체의 반응소결과 미세조직 관찰에 사용한 장치에 대한 상세한 내용은 3, 4절의 것과 동일하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 수지 코팅에 의한 컴프레션 몰딩

앞선 실험에서 입자 컴프레션 몰딩에 의한 성형체의 제조는 분말의 혼합은 균질하게 되었으나 입자간의 부착성이 없어 handling시(성형을 위해 몰드에 채울 때) SiC 입자와 페놀수지가 쉽게 분리되어 제조된 성형체 내의 입자분포가 불균일하였던 것으로 판단할 수 있었다. 따라서 본 실험에서와 같은 3성분계 탄화규소 분말을 사용하는 경우 조립, 중립의 분말주위에 미분의 분말을 부착시킴으로써 이러한 분리현상을 억제하는 것이 가능한지에 대한 검토가 필요하다. Figure 40에는 페놀코팅 방법으로 준비한 혼합분말과 이 혼합분말을 사용하여 성형 후 열분해한 탄화체의 미세구조를 나타내었다. Fig. 40(a)는 페놀수지가 코팅된 350, 60 μ m SiC 분말에 8 μ m SiC를 첨가 후 혼합하여 부착시킨 혼합분말의 광학현미경 사진으로써, 350과 60 μ m SiC의 코팅된 표면에 8 μ m SiC 분말이 균일하게 부착되어 있는 것으로 관찰되었다. 그러나 부착강도가 너무 약하여 성형을 위한 handling시 작은 입자가 일부 분리되는 것이 관찰되었다. 또한 Fig. 40(b)의 탄화후 미세조직에서 나타난 바와 같이 분말 컴프레션 몰딩에 의해 성형한 경우에 비하여 충전 균일도가 향상된 것으로 판단되기는 하나 여전히 국부적으로 불균일한 부분이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 조립 및 중립분말 표면을 페놀로 코팅하여 미립의 부착능을 증가시킴으로써 다성분계 입자의 균일한 분포를 증진시키려는 시도에는 한계가 있는 것으로 판단된다. 이

러한 방법은 단성분계 혹은 2 성분계 입자의 코팅에는 사용이 가능하나 미립이 포함되어 모든 입자를 코팅하는데 경제적인 단점이 있으며 공정상 복잡하여 결론적으로 코팅을 하지 않은 미립의 탄화규소 분말을 조립과 중립 분말의 표면에 부착시키기에는 입자끼리의 부착력이 약하여 성형과정 중 분리현상이 일어나므로 균일한 분포를 가진 성형체를 얻기 위한 방법으로는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

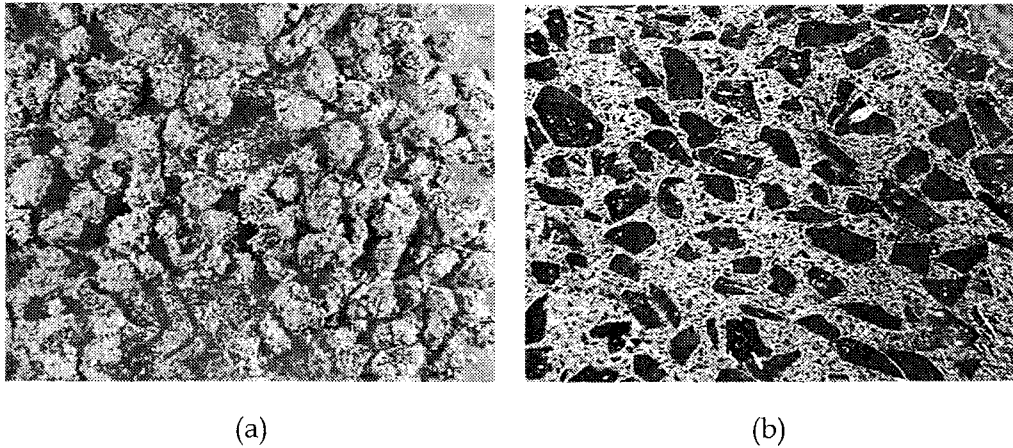


Fig. 40. Microstructures of (a) the phenol coated 350 μm -SiC powder bonded with 8 μm -SiC powder, and (b) the sample formed and carbonized using the powder mixture containing (a) powder constituents.

나. 액상응결법에 의한 과립의 제조

외와 같은 불균일 혼합현상을 근본적으로 해결하기 위해서는 세라믹스에서 일반적으로 행하고 있는 과립화 기술에 대한 검토가 필요하다. 그러나 본 실험계에서는 밀리미터 급 크기의 분말에서부터 나노크기의 분말 (여기서는 카본블랙)을 균질하게 혼합해야 할 필요가 있으며 향후 탄화규소 생성에 필요한 탄소의 공급원으로서의 결합제 시스템의 균일한 분포도 고려해야 하므로 기존의 방법인 열분무 건조나 동결건조 방법에 의한 과립화 공정은 적용하기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 이러한 실험상의 요구조건을 만족하는 전혀 새로운 방법의 과립화 기술을 개발할 필요가 있었다.

아래에 여러번의 시행착오 끝에 개발한 액상응결과립제조기술에 관한 몇 가지 실험결과를 소개하도록 하겠다. Figure 41은 액상응결 방법으로 제조한 과립의 단면 미세조직으로 응집체가 약 500~1000 μm 정도의 크기를 가지는 것을 확인할 수 있

었다. 이러한 응집체의 크기는 실험중에 액상응결제의 교반속도, 슬러리의 점도 등에 의존하는 것으로 확인되었는데 액상응결제의 교반속도가 높을수록, 슬러리의 점도가 낮을수록 과립의 크기를 감소시킬 수 있었다. 따라서 원하는 과립의 크기의 결정되는 경우 이러한 공정변수의 제어를 통해 과립의 크기를 임의로 제어할 수 있음을 확인 하였다.

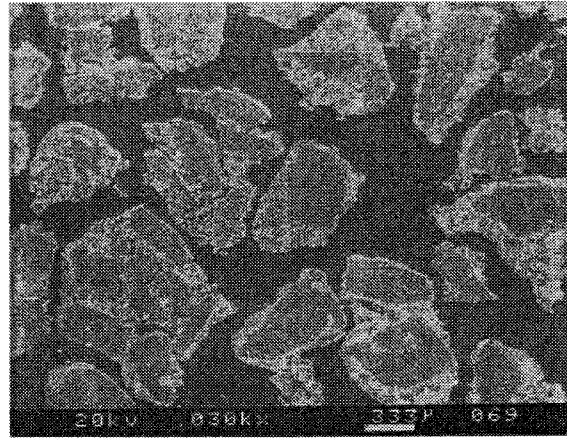


Fig. 41. Microstructures showing the granules produced by liquid condensation process.

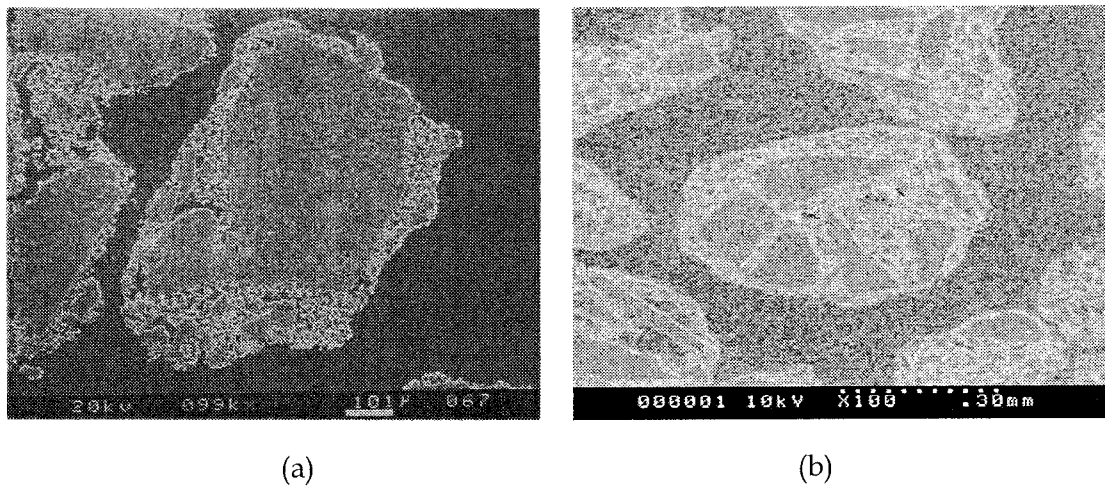


Fig. 42. Microstructures showing the granules produced by liquid condensation process starting from (a) 350 μm - and (b) 150 μm -SiC particulate contained low material-composition in the three component system.

액상응결법에 의한 과립제조 특징은 다양한 크기의 분말조합에서도 언제나 동일한 미세조직을 얻을 수 있다는 것인데, Fig. 42에 이의 한 예를 나타내었다. 조립의 분말크기가 350 mm인 경우(Fig. 42(a))의 액상응결 과립과 150 mm인 경우(Fig. 42(b)), 동일한 과립크기를 얻었을 때의 과립의 미세조직이다. 특히 작은 조립 분말을 사용하였을 경우에는 초기 조립, 중립, 미립의 분말 성분비를 과립에서도 그대로 유지하여 여러개의 조립분말이 하나의 과립에 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 사실로부터 액상응결법에 의한 과립제조가 앞선 페놀수지 코팅에 의한 과립의 미세조직과는 근본적으로 다르다는 것을 알 수 있다. 즉 동일한 과립생성 조건에서 출발물질의 크기에 관계없이 동일한 크기의 과립을 형성하는 것으로 보아 액상응결 과립의 크기 및 미세조직이 초기 분말을 함유한 슬러리의 물성에 의해 제어 가능함을 확인시켜 주는 결과임이 확실하다.

한편 슬러리의 점도를 제어하는 경우 슬러리내의 고상부피분율을 제어할 수도 있는데, 슬러리의 고상분율에 따라 최종 생성되는 과립내의 기공율이 변화하는 것을 확인하였다. 즉 동일한 량의 수지를 포함하는 슬러리에 대하여 고상부피분율을 변화시키는 경우 고상부피분율이 작아 액적내의 부탄올량이 많아지고 이때 부탄올이 차지하고 있던 공간이 과립내의 기공으로 존재하게 됨으로써 최종 건조후의 과립의 기공율은 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 특징은 액상응결 과립을 제조할 때 초기 슬러리의 조성을 제어함으로써 과립의 기공율을 자유롭게 제어할 수 있음을 시사하는 것인데, 이와 같은 과립제조상의 공정 특징은 최종 성형체를 제조할 때 공정의 자유도를 최대한 확보할 수 있게 한다. 일축성형에서 흔히 발생하는 성형체내의 공간적인 밀도의 불균형, 이방성이 존재하는 비구형 분말을 사용하였을 때의 저밀도 성형, 그리고 이방성 분포 성형의 한계 등을 손쉽게 극복할 수 있는 강력한 도구로 쓰일 수 있다. 즉 지극히 기공율이 높은 과립을 제조함으로써 성형중의 압축비를 극대화하는 방안을 사용함으로써 위와 같은 문제점의 해결이 가능하다.

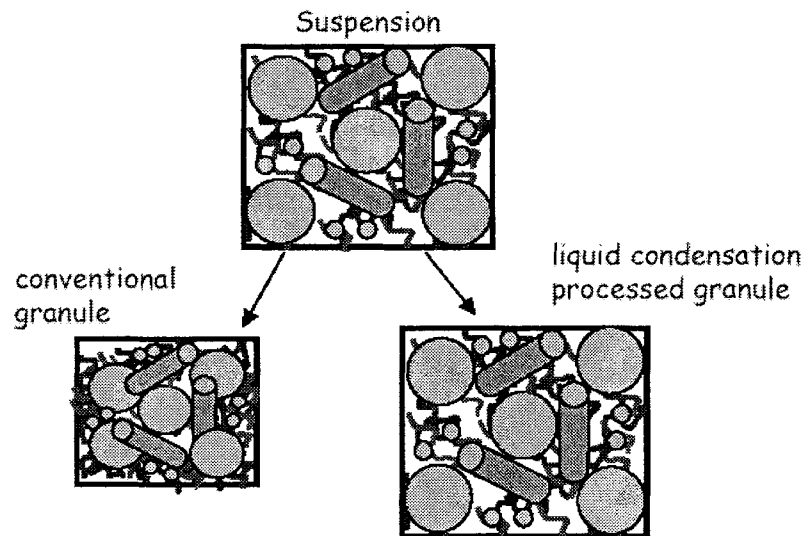
과립내에 생성된 기공은 액적에 포함된 페놀수지의 경화현상과 깊은 관련이 있는데, 페놀이 물에 용해도가 없으며 물속에 포함된 경화제에 의한 표면으로 부터의 빠른 경화가 일어난후 물과 부탄올과의 용매교환이 후속되기 때문으로 판단된다. 즉 표면의 우선 경화 후, 내부로의 지속적인 경화가 일어나므로 입자의 크기는 초기 액적의 크기에서 변화하지 않게 되고 따라서 액적내에 부탄올이 차지하고 있던 공간은 물과 부탄올간의 용매교환에 의해 기공으로 남게 되는 것이다. 이때 페놀수

지는 물에대한 용해도가 없고 가열된 물속에 포함된 경화제에 의해 순간적으로 과립내에 경화되어 존재하므로 부탄올을 따라 외부로 이동하지 않고 과립내부에 존재할 수 있는 것이다. 이러한 경화 및 과립형성의 속도는 아래와 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$C_f = C_i \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{bs} t}{R^2}\right)$$

$$D_{bs} \approx 10^{-8} \sim 10^{-10} m^2 / s$$

위의 식은 무한 평면에서의 용질의 확산속도 방정식에 결합제 편석의 상호확산계수를 도입하여 설정한 식이다. 페놀수지의 경우 그 확산계수는 대략 위와 같을 것이므로 이때 예상 할 수 있는 최소 경화속도는 10^4 sec에 달하므로 과립형성 중 용매 이외의 물질이동은 발생할 수 없을 정도로 빠르게 경화가 진행됨을 알 수 있다.



<기존과립과 액상응결법에 의한 과립특성 비교 모식도>

Fig. 43. Schematic comparison between the conventional granulation process and liquid condensation process.

이와같은 빠른 속도에 의한 과립형성 기구는 이른바 등적건조공정에 의한 과립제조 공정이 실제로 가능함을 시사하는 것인데, 초기 적하하는 액적의 크기에 의해 과립의 크기가 결정되고 그 크기가 거의 동일할 수 있다는 것을 의미하는 것이다. 건조 공정은 슬러리로부터 액상매체를 제거하는 공정을 통칭하는 것이다. 분말을 포함하는 슬러리에서 액상매체를 제거하게 되면 액상매체는 분말 입자 사이의 모세관을 통하여 표면으로 이동하고 표면에 도달한 액상매체가 증발함으로써 이루어진다. 이와 같은 건조공정에서 발생하는 두가지 중요한 결함은 과립 형성결함과 구성물질의 분리결함이라 할 수 있다. 두 결함 모두 건조공정에서 발생하는 두 가지 물질 이동현상간의 속도론적 불일치가 주원인이다. 즉, 액상매체의 모세관 이동속도와 표면증발속도의 불일치에 의하여 발생하는 불균일 건조응력이 형성결함의 주원인으로 작용하며, 모세관 이동과정에서 미세한 입자나 수지의 표면 편석이 일어난다. 이를 근본적으로 억제할 수 있는 방법이 건조수축이 일어나지 않는 상태에서 대상 과립의 강도를 발현시키고, 후속적으로 액상매체를 제거하는 방법이 등적건조의 전략이다. 특히, 본 연구에서와 같이 결합제 수지의 함량이 매우 높은 경우 결합제 수지 자체의 모세관 유동을 제어할 필요가 있기 때문에 액상응결법과 같이 용해상수를 급격히 변화시켜 결합제 수지의 유동을 억제하고 용매-비용매 치환과정에서 수지의 부분적 열경화를 유도하여 건조수축이 거의 없는 상태에서 분말입자는 물론 결합제 수지까지도 슬러리 상태의 균일성을 유지하는 과립을 제조할 수 있다. 특히, 액상응결법의 장점은 상기한 형성결함이나 표면편석을 억제할 수 있다는 사실로부터도 자명하지만, 구성분말의 형성분포와 입도분포, 그리고 결합제 수지의 종류나 함량(비)에 거의 영향을 받지 않는 상태에서 균일한 과립을 제조할 수 있다는 점이다. 즉 액적을 제조하는 공정에서 이미 고상부피분율에 의해 과립의 기공율이 결정된다는 매우 놀라운 사실을 의미하는 것이다. Figure 43에 이와 같은 등적건조개념에 의거한 액상응결공정과 기존의 열분무 건조공정에 의한 과립을 비교하여 모식적으로 나타내었다.

다. 과립 컴프레션 몰딩

액상응결 과립을 이용하여 컴프레션 몰딩을 행하였을 때의 탄화체 미세조직을 기존의 분말 컴프레션 몰딩에 의한 성형체의 탄화후 미세조직과 비교하여 Fig. 44에 나타내었다. 기존의 분말컴프레션 몰딩에 의해 제조된 성형체에서 흔히 발견되는 다성분계 분말의 불균일 분포현상이 과립 컴프레션 몰딩에 의하여 제조된 성형체에

서는 발견되지 않는다는 것을 쉽게 확인할 수 있다. 이러한 균일한 미세조직은 최대 성형밀도에 도달하였을 때의 수지의 첨가량에서도 큰 차이를 보이는데 앞선 분말 컴프레션 몰딩에서 100%의 완전충전을 보이는 수지의 양이 17% 부족이었던데 반해 과립 컴프레션 몰딩에 의한 성형체에서는 이미 13%에서 완전 충전현상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.(Fig. 45) 이러한 충전현상은 최종 소결체의 잔류 실리콘량의 감소에도 크게 공헌할 뿐만 아니라 반응소결 중 발생할 수 있는 불완전 침윤현상도 제거할 수 있었다.

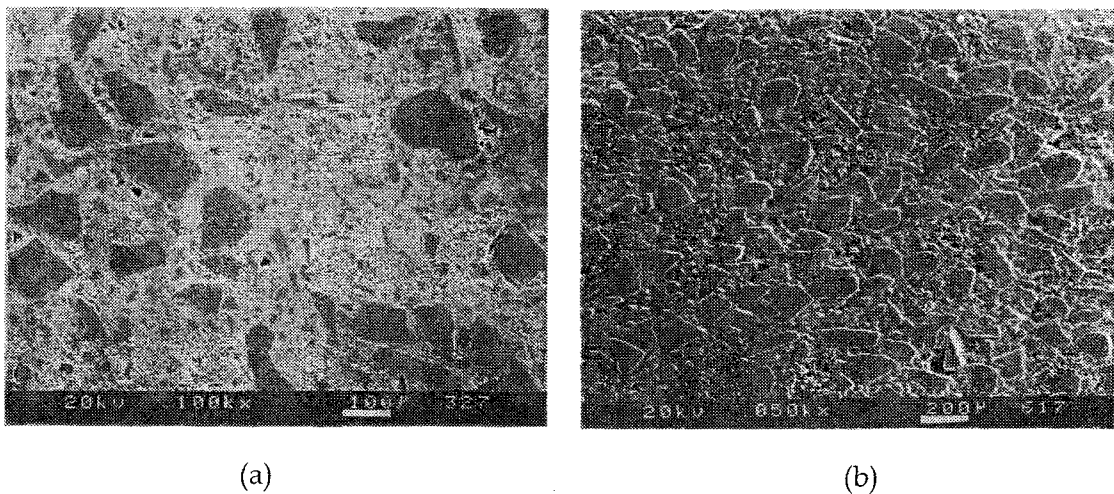


Fig. 44. Microstructures of the samples formed by (a) powder compression molding and (b) granule compression molding. Granules are produced by a liquid condensation process.

액상응결 과립에 의한 충전밀도의 증가는 다성분계 구성분말의 균일한 분포와 결합체 수지 자체의 균일한 공간적 분포가 과립 상태에서 얻어졌기 때문에 가능한 것이다. 특히, 조대한 잔류 기공이 근접한 조대 분말 입자들 사이에 존재하는 빈도수가 비교적 높은 것을 확인할 수 있다. 이것은 과립 상태에서 이미 조대입자들이 직접적인 접촉 상태에 있거나 성형 초기에 조대입자간의 접촉이 이루어져 주위의 중립 및 미세 입자의 재배열을 방해하기 때문이다. 따라서, 액상응결법에 의한 조대 분말입자의 고른 공간적인 분포는 상기한 조대 분말입자간의 때이른 접촉을 억제하면서 구성 분말입자들의 재배열이 고르게 이루어짐을 의미한다.

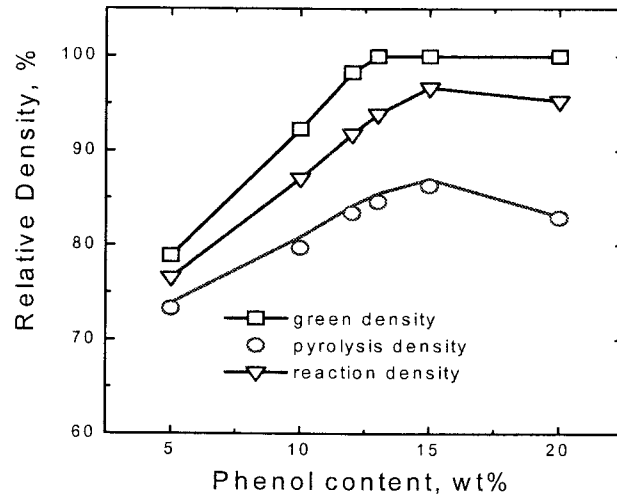


Fig. 45. Variations of density as a function of phenol resin contents. Lines are corresponds to the calculated contours and polygons to the experimental data.

그러나 성형시 1차적으로 수지에 의해 경화된 과립 덩어리를 깨뜨려 SiC 입자와 폐놀수지를 재분포시키기 위해서는 경화정도에 따라서 분말 컴프레션 몰딩의 경우 필요했던 조건보다 높은 온도와 압력이 필요하였다. 예로, 90°C의 물속에서 1시간 이상 경화시킨 경우, 과립이 매우 단단하여 성형시 입자의 재분포가 일어나지 않았다. 따라서, 성형시의 압력조건을 고려하여 최적조건의 과립을 제조하기 위해 반복 실험을 수행한 결과, 85°C에서 10분 정도 경화시켜 얻은 분말의 응집체가 충분한 과립의 경도를 가지면서도 성형시 입자 재분포가 쉽게 일어나 성형에 가장 적당하다고 판단되었다.

액상응결 방법으로 나노 분말을 탄화규소 분말과 함께 혼합하여 과립을 제조한 후 그 특성을 고찰하였다. 반응소결탄화규소에서 용융되어 침투하는 실리콘과의 반응에 참여하는 수지는 탄화후 일정 분율만이 탄소로 존재하기 때문에 언제나 기공을 남기게 된다. 이러한 미세기공은 결국 최종 반응소결체의 잔류실리콘량을 증가시키는 역할을 하므로 충전밀도가 낮아지지 않은 상태에서 가능한 많은 잉여의 탄소원을 첨가하는 것이 유익하다. 본 실험에서는 탄소원으로 반응성이 충분히 높

고 입자 크기가 작은 카본블랙을 첨가하여 유효 잔탄율을 높이고 이를 통한 잔류실리콘 량의 감소효과에 대하여 검토하였다.

일반적으로 입자크기가 미세한 카본블랙을 첨가하는 경우 미세한 카본블랙 분말 입자의 충전효율이 매우 낮기 때문에 충전밀도의 감소가 극심하게 나타나며 최종 반응 소결체의 잔류 실리콘량을 감소시키는 데 효과가 없는 것으로 알려져 있다. 또한 카본블랙만으로 탄화체를 성형한 후 용융 실리콘을 용침시키는 경우 반응소결 중의 부피 팽창에 의한 응력으로 인해 시편이 파괴되어 그 사용이 극히 제한되는 것이 사실이다. 본 연구에서는 결합제 및 탄소원으로 첨가된 페놀수지에 의한 성형 및 탄화중의 강력한 결합력으로 인해 위와 같은 우려에도 카본블랙의 첨가 후 반응소결의 성공 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 즉, 충전밀도의 저하를 최소화할 수 있는 방법이 존재하는 경우 미립의 카본블랙은 반응소결 탄화규소의 반응을 높이고 입자크기가 작고 결합력이 강한 반응소결체가 형성되리라 예상할 수 있으므로 잔류 실리콘의 감소 및 강도의 증가효과 또한 있으리라 짐작된다.

Figure 46은 8 μm 와 1 μm 탄화규소 분말 혼합체에 일차입자의 크기가 20 nm 이하인 카본블랙 분말을 첨가하여 얻은 액상응결과립을 이용하여 성형한 성형체의 탄화 후 파면 미세조직을 나타낸 것이다. 카본 블랙 분말이 응집되지 않고 탄화규소 분말 성형체 공극을 따라 균일하게 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 카본블랙과 같이 응집현상이 극심하고 충전효율이 낮은 분말의 경우 응집과 편석의 가능성이 높으므로 성형체 내에서 탄화규소 분말과 함께 고른 공간적인 분포를 얻는 것이 매우 어렵기 때문에 반응 소결체의 탄소원으로 극히 제한적으로 사용되어 왔다. 그러나 액상응결 과립화 기술에서는 일단 기계적인 응집체 분리가 이루어지고 구성 분말 입자간의 기계적인 혼합이 이루어지면 과립화 공정에서 확산이외에는 액상매체의 거대 유동현상(예, 모세관 유동)이 없기 때문에 카본블랙의 응집이 최소화된 상태에서 탄화규소 분말 입자들 사이에 고르게 분포된 과립을 얻을 수 있다.

이러한 과립 컴프레션 몰딩에 의한 카본블랙 함유 성형체를 반응소결시키는 경우 매우 균일한 카본 블랙의 분포로 인해 흔히 카본블랙의 불균일 분포로부터 발생하는 용융 실리콘의 막힘 현상 없이 반응소결이 시편전체에 걸쳐 완결될 수 있다. 첨가한 카본블랙 양에 따른 탄화규소 골격체의 충전밀도 변화 및 탄화체의 밀도 변화와 이때 예상되는 반응소결 후 밀도들을 Fig. 47에 나타내었다. 충전효율이 낮은 카본블랙을 첨가함에 따라 1 μm 과 8 μm 탄화규소 입자로 구성된 충전체의 골격구조가 개방되어 충전밀도의 저하가 관찰되었다. 이러한 현상은 카본블랙 분말 자체의

낮은 충전효율에도 원인이 있지만 비표면적이 다른 구성 분말에 비하여 훨씬 높은 카본블랙으로 인하여 입자간 마찰이 증가하여 응력 전달 효율이 저하되기 때문이라고 보인다. 그러나 상기한 카본 블랙 첨가로 인하여 발생할 수 있는 공정 결함을 제어할 수 있다면 카본블랙을 첨가함으로써 발생하는 성형밀도의 저하 현상에도 불구하고 반응소결에 참여하는 탄소원의 급격한 증가를 이용하여 최종 반응소결체의 잔류 실리콘 양을 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

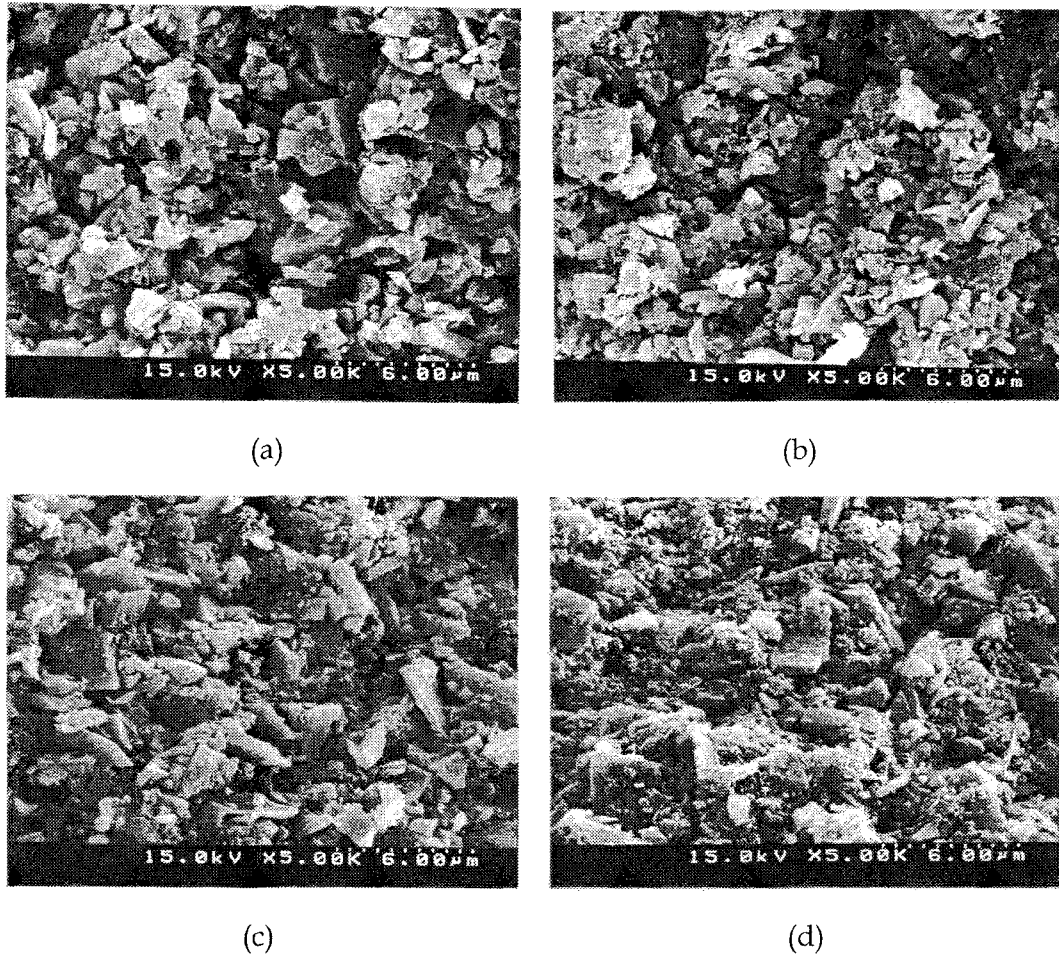


Fig. 46. Microstructures of the samples formed with (a) 0wt%-, (b) 8wt%-, (c) 16wt%-, and (d) 30wt%-Carbon Black added at $8\mu\text{m} - 1\mu\text{m}$ SiC granule. granules are fabricated with liquid condensation.

골격체의 충전밀도가 급격히 감소하는 현상을 고려하면 카본블랙을 첨가하였을 경우 나타나는 잔류 실리콘의 감소가 페놀수지만을 첨가한 경우(Fig. 45)에 비하여

현저하다고 할 수 있는데 이러한 잔류실리콘 량의 현저한 차이는 수지를 탄소의 공급원으로 사용하였을 때의 수지의 잔탄율에서 그 원인을 찾을 수 있다. 페놀수지를 환원분위기에서 열처리 하였을 경우 비정질 카본으로 전환되는 비율, 즉 잔탄율이 50~60% 정도인 점이 반응소결 후 부피팽창이 발생한다 하더라도 초기 페놀수지에 의해 차지된 부피를 완전히 채우지 못하기 때문이다.

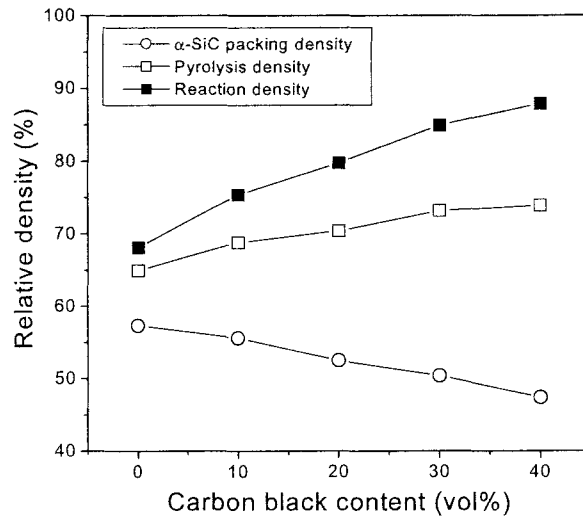


Fig. 47. Variation in relative densities as a function of carbon black contents.

Variation in properties of the carbonized sample as a function of carbon black contents.

CB (wt%) ¹	P _{tot} (%) ²	P _{mi} (%) ³	d _{mc} (μ m) ⁴	d _{mi} (μ m) ⁵	ϵ_{deb} (%) ⁶	ϵ_{SB} (%) ⁷
0	35.3	6.2	0.731	16.7	0.62	0.30
10	33.1	6.9	0.519	18.1	0.66	0.30
20	31.0	8.7	0.346	18.1	0.78	0.28
30	30.4	10.3	0.242	18.5	0.86	0.32
40	27.5	8.2	0.164	15.3	0.92	0.40

1: content of carbon black, 2: total porosity, 3: microporosity, 4: median diameter of macropore, 5: median diameter of micropore, 6: linear shrinkage of debinded sample, 7: elastic springback during ejection.

카본 블랙의 첨가량이 증가함에 따라 성형체의 밀도가 증가하는 경향은 실제 탄화체의 기공율을 조사하였을 때도 일치하는 결과를 나타내었는데 이를 Fig. 48에 보였다. 성형체의 기공경 분포는 확연한 이중분포 곡선을 나타내고 있으며, 조대기공은 주로 탄화규소의 충전구조에 영향을 받는 반면 미세한 기공은 수지로부터 전환된 비정질 탄소와 카본블랙에 의하여 형성되는 것으로 판단된다. 조대기공의 기공경은 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 지속적인 감소 경향을 보이는 반면 전체 기공율에서 차지하는 미세기공의 기공율은 카본블랙의 첨가량이 30%일 때 최대값을 보이고 그 이상에서는 감소 경향을 보인다.

본 연구의 측정 범위 내에서 수은 침투 곡선으로부터 조대기공과 미세기공의 기공구조 변화와 구성 분말입자들의 충전거동 변화를 짐작해 보는 것도 매우 흥미로운 일이다. 카본 블랙을 첨가하지 않은 시편에서 결합제 수지의 탄화에 의하여 형성되는 미세기공의 기공율은 전체 기공율의 약 18% 정도이고 전체 시편에서 차지하는 부피분율은 약 6.2% 정도를 차지한다. 카본 블랙 분말의 첨가량을 10, 20, 30, 40%로 점진적으로 증가시켜 나가면 미세기공이 차지하는 부피분율은 전체 시편의 부피에 대하여 6.9, 8.7, 10.7, 8.2%를 차지한다. 카본 블랙의 첨가량 30%를 정점으로 미세기공 분율의 증가 경향이 감소 경향으로 전환되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 이중 충전 거동에서 탄화규소 분말 사이에 형성된 공극을 카본 블랙 분말들이 채워나감에 따라 전체 시편에서 카본 블랙과 결합제 수지의 탄화에 의한 비정질 탄소가 충전 단위를 이루는 미세기공의 부피가 증가함을 보여준다. 그러나, 카본 블랙의 첨가량이 40%처럼 과도해지면 탄화규소 분말 사이에 존재하는 카본 블랙 자체가 전체 시편에 걸쳐 네트워크를 이루면서 압력을 직접적으로 받는 상태가 되어 카본 블랙의 응집체가 파괴되면서 카본블랙의 입자간 간격이 감소하게 된다. 즉, 카본 블랙 입자 자체의 충전 효율 증가에 따라 미세기공의 부피분율이 감소하고 미세기공의 평균 기공경이 감소하는 경향을 보이는 것이다. 이와 같은 충전 거동은 성형공정의 이형 과정에서 발생하는 탄성 변형율(elastic springback)과 탈지/탄화과정에서 발생하는 선수축율에서도 동일한 경향을 확인할 수 있다. 성형과정에서의 탄성 변형율과 탈지/탄화과정에서의 선수축율에서 큰 변화를 일으키는 원인은 전체 시편에 걸쳐서 탄화규소와 카본블랙이 어떤 상태의 충전구조 및 분포를 가지는가에 달려있다. 특히, 성형 공정에서 발생하는 탄성 변형율에서는 카본 블랙이 30% 첨가될 때까지 거의 유사한 탄성변형율을 나타내지만 40%에 이르면 증가하는 추세로 바뀐다. 이는 이미 지적한 바와 같이 카본 블랙이 시편 전체의 탄성 변형율을 결정하

는 연속상을 이룸을 의미한다. 이상의 결과를 종합해보면 카본 블랙 첨가량 30%를 전후하여 전체 시편에서 연속상을 이루는 분말의 종류가 다를 것이라 짐작할 수 있다. 즉, 카본 블랙이 30% 이하이면 전체 시편의 충전은 탄화규소 분말의 충전거동과 네트워크 구조에 의하여 지배되지만, 그 이상에서는 카본 블랙 분말의 충전거동과 그 네트워크 구조에 의하여 지배된다고 판단된다. 이러한 충전거동의 전이현상은 충전결합에서도 다른 양상을 보일 것으로 예상되는데, 카본 블랙 30% 이하에서는 탄화규소 네트워크의 불균일성이 주요 결합의 원인으로 작용하겠지만 그 이상에서는 카본 블랙 자체의 공간적 분포가 공정 결합의 주요인으로 작용할 가능성이 높다.

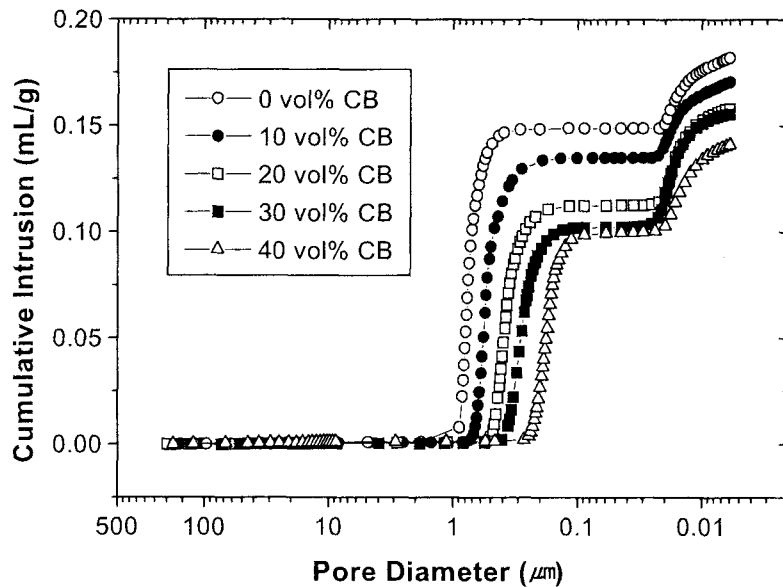


Fig. 48. Pore size distribution of (a) 0 vol%-, (b) 10 vol%-, (c) 20 vol%-, (d) 30 vol%-, and (e) 40vol%-carbon black added preform samples.

그러나, 카본블랙과 결합제 수지에 의하여 형성되는 미세 기공만으로 형성된 시편에서는 반응소결중 부피 팽창으로 용융 실리콘의 이송경로가 차단되는 경우가 많이 보고되고 있다. 특히, 성형과정에서 카본블랙과 함께 사용되는 결합제 수지가 표면으로 유동하여 비정질 탄소의 표면 편석이 일어날 경우 표면에서의 급격한 반응으

로 발생하는 부피 팽창은 용융 규소의 침투로를 막는 것은 물론 시편 자체의 파괴를 가져올 수도 있다. 표면 편석에 의한 용융 규소의 침투로 폐쇄는 바로 시편의 불완전 침투에 의하여 치밀한 반응소결 탄화규소를 얻지 못하는 직접적인 원인이 된다. 실제 이전의 연구자들이 카본 블랙을 첨가한 성형체의 미세조직이 불균일하여 카본 블랙만의 편석이 존재하는 경우 이러한 불완전 침윤현상으로 인해 반응소결이 완결된 미세조직을 얻기 어려웠던 사실을 상기해볼 필요가 있다.

Figure 49는 카본블랙의 첨가량에 따른 반응 소결체의 미세조직을 나타낸 것으로서, 각 시편에서 모두 8 μm 와 1 μm 의 각진 형상의 α -SiC 입자와 그 주위를 둘러싼 반응소결로 생성된 β -SiC층, 용융 실리콘 과 카본블랙과의 반응에 의해 새로 형성된 미세한 β -SiC 입자가 존재하고, 기공은 잉여의 잔류 실리콘이 채우고 있음을 볼 수 있다. 카본블랙의 첨가량이 증가할수록 반응소결에 의해 형성되는 미립의 SiC의 양이 증가하며 따라서 상대적으로 잔류 실리콘의 양은 현저하게 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

카본블랙의 첨가량을 달리한 반응소결 탄화규소 소결체의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 50에 나타내었다. α 상 탄화규소 (6H, 15R), β 상 탄화규소(3C type) 및 잔류 실리콘의 결정상이 관찰되었으며, 탄소나 SiO_2 의 결정상은 관찰되지 않았다. 여기서, α 상 탄화규소는 출발원료에 해당하며 β 상 탄화규소는 성형체 내의 탄소와 외부로부터 공급된 용융 실리콘과의 반응으로 생성된 탄화규소이다. 카본블랙의 첨가량이 0~40 vol%로 증가되면서 실리콘의 주결정 피크는 현저히 감소되고 있으며, 또한 β 상 탄화규소의 주결정 피크가 성장하는 것으로 보아 실리콘과 카본블랙과의 반응으로 인한 β 상 탄화규소의 생성은 증가되고 잔류 실리콘은 감소되고 있음을 확인할 수 있다.

Figure 51은 카본블랙의 첨가량에 따른 소결체의 소결밀도와 소결시편 내의 잔류 실리콘 량을 나타낸 것으로서, 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 소결 밀도는 2.918~3.067 g/cm^3 로 증가하여 카본블랙이 40 vol% 첨가된 소결시편의 경우 3.067 g/cm^3 로 최대 였다. 소결시편 내의 잔류 실리콘 함량은 소결체의 미세조직 관찰 결과와 X-선 회절분석 결과에서 나타난 것과 같이 카본블랙의 첨가량이 증가할수록 잔류 실리콘의 함량이 감소됨을 알 수 있으며, 40 vol% 카본블랙을 첨가하여 얻은 소결시편의 경우 약 9.1 wt%의 잔류 실리콘이 존재하는 것으로 나타났다.

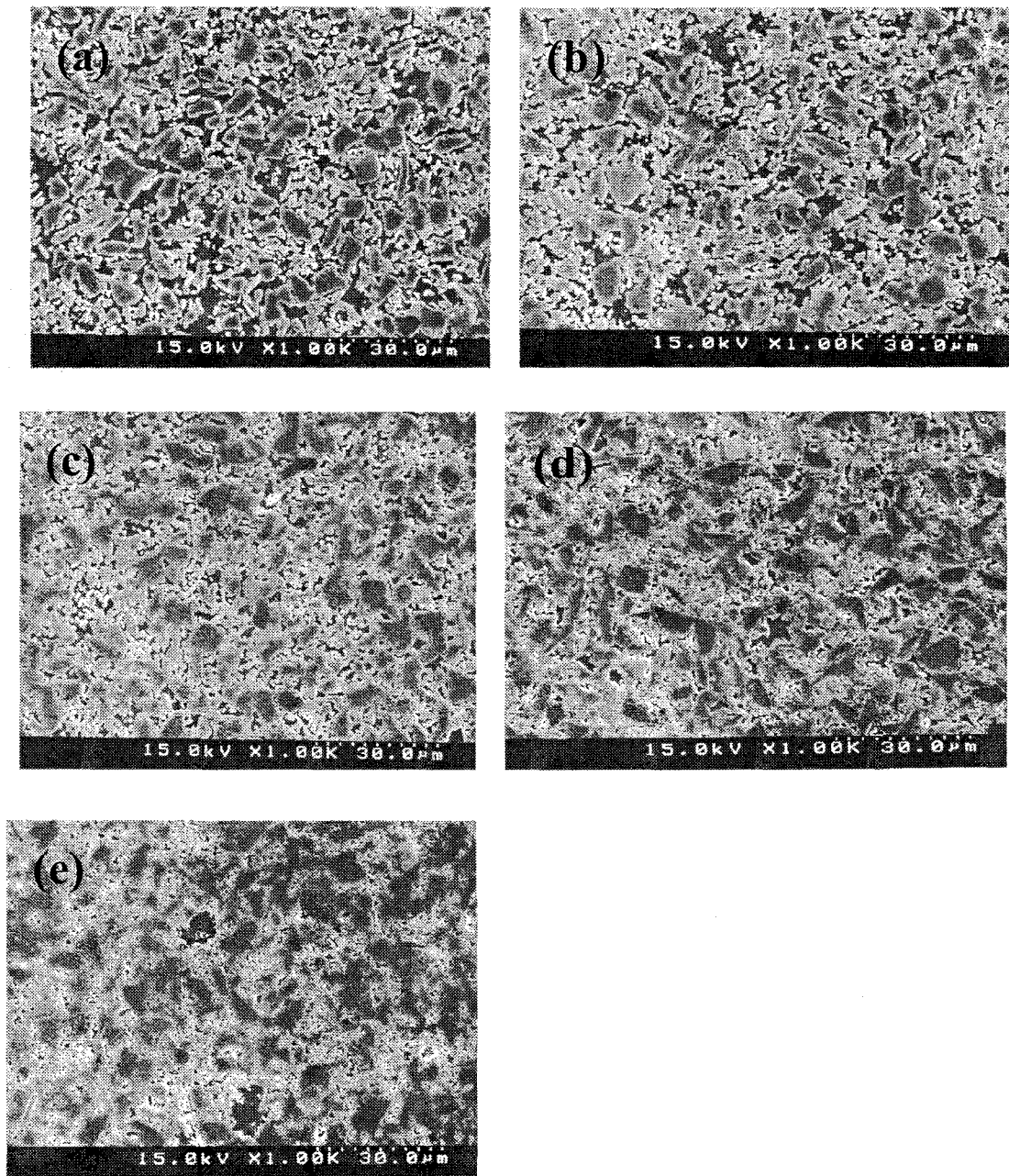


Fig. 49. Microstructures of (a) 0vol%-, (b) 10vol%-, (c) 20vol%-, (d) 30vol%-, and (e) 40vol%-carbon black added reaction-sintered SiC samples.

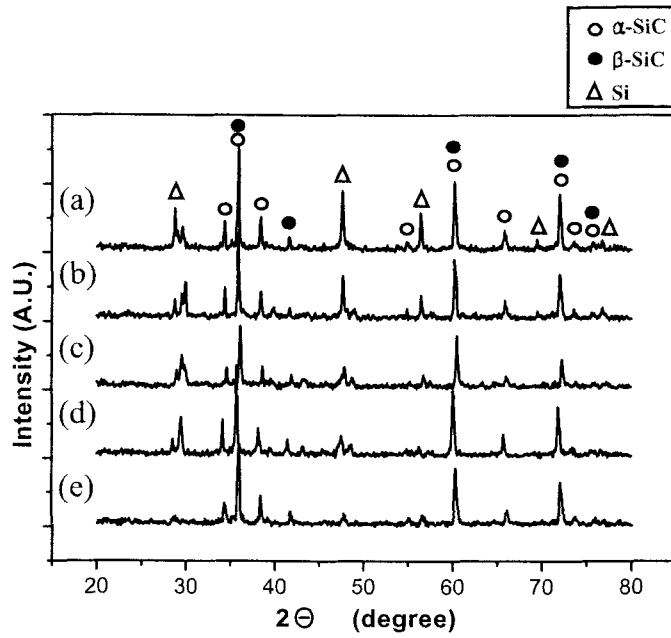


Fig. 50. X-ray diffraction patterns of the samples reaction-sintered at 1550°C for 30 min in vacuum. Samples are fabricated with different amounts of carbon black addition; (a) 0 vol%, (b) 10 vol%, (c) 20 vol%, (d) 30 vol% and (e) 40 vol% of carbon black.

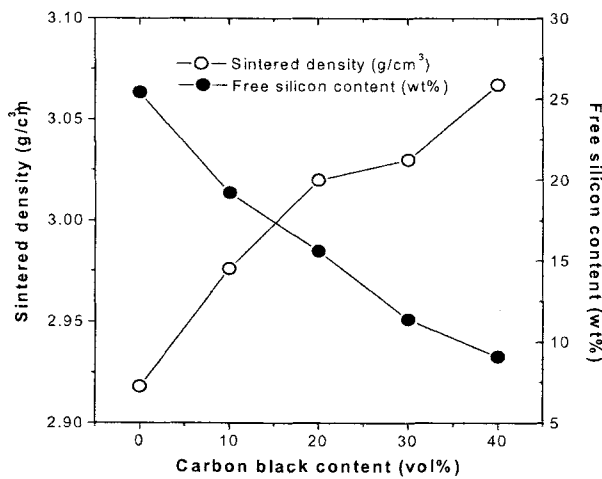


Fig. 51. Sintered density and residue Si contents of RBSC as a function of carbon black contents.

4. 결 론

다성분계 분말의 건식 혼합체의 컴프레션 몰딩에서 관찰되는 성형중의 편석현상을 억제하기 위하여 조립, 중립 분말의 표면에 페놀코팅 후 미립분말을 부착시켜 성형하였으나 균질한 성형체를 얻을 수는 없었다. 한편 밀리미터 크기에서 나노크기에 이르는 다성분계분말을 균일한 과립으로 제조할 수 있는 액상응결 과립 제조 방법을 개발하였으며 이러한 등적 건조 공정에 의한 과립은 성형후 미세조직이 매우 균질하였으며 이로 인하여 완전 충전율을 보이는 수지의 최소량이 감소하였음을 관찰하였다. 특히 나노 분말을 함유하는 경우에도 성형체의 미세조직이 매우 균질한 것으로부터 액상응결법에 의한 과립의 응용가능성이 매우 높은 것으로 사료된다.

제 5 절 과립 트랜스퍼 몰딩

1. 과립 트랜스퍼 몰딩

분말 트랜스퍼 몰딩 및 이를 이용한 원심성형에서 논의한 바와 같이 성형체의 균일성 즉 입자크기 차이에 의한 편석 및 분말과 수지의 분리 현상등을 억제하는 방안은 주로 현탁액의 점도 제어, 현탁액 내의 분말의 고상분율의 증가, 구성 성분의 적절한 선택에 의한 밀도차이 해소, 성형시 낮은 원심력의 사용, 소량 공급에 의한 수 차례의 단속적인 원심성형 등 여러 가지가 있다. 이러한 입자크기 및 물질차이에 의한 편석을 방지하기 위해서는 이미 언급한 바 있다. 편석 현상을 제어하기 위하여 Chang 등은 현탁액의 상태를 변화시키는 방안을 시도하였는데 알루미늄과 지르코니아 혼합물의 현탁액을 응집 상태로 원심성형한 결과 분산된 상태에서 나타난 편석이 없는 균질한 성형체를 얻었다. 즉 응집 현탁액은 입자간 인력에 의해 일정크기 이상의 덩어리로 충전되어 편석이 방지되는 것으로 판단할 수 있는 것이다.

이러한 편석 방지의 개념은 본 연구에서 개발한 액상응결 과립을 이용한 경우에도 유사하게 적용될 수 있다. 앞선 과립 컴프레션 몰딩에서 분말의 균일한 혼합을 달성할 수 있었던 이유는 분말 구성성분 및 수지의 이동이 성형중 과립 자신의 주변으로 한정되었기 때문이었던 것과 마찬가지로 트랜스퍼 몰딩에서도 액상응결과립을 사용할 수 있다면 과립의 국부적인 변형에 의하여 성형을 완료하게 함으로써 균일성이 보장되며 궁극적으로 편석 현상이 없는 성형이 가능할 수 있을 것으로 판단하였다.

2. 실험방법

가. 원료

사용한 원료분말과 이를 이용하여 현탁액을 제조할 때 사용된 원료들은 1절에서 사용한 원료와 동일하였다. (제 1 절/2.실험방법/가.원료 항 참고) 또한 과립을 제조하는 방법은 앞절의 과립 컴프레션 몰딩에서 기술하였다.

나. 성형체 제조

내경이 65mm인 원통형 알루미늄캔에 혼합분말을 150g 담은 후, 원심성형기와 hot plate를 이용하여 약 1500rpm의 회전속도로 70~110°C의 온도에서 1~2시간 동안 유지하여 튜브형 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는 건조기에서 70°C로 10시간 정도 건조하여 첨가된 페놀수지가 완전히 경화되도록 하였다. 성형시 혼합분말의 유동성과 입자의 재배열을 향상시키기 위하여 용매로 물, ethanol 또는 butanol을 첨가하였다. 또 성형시의 온도측정을 위하여 알루미늄캔의 표면에 graphite spray로 얇게 코팅 후 IR Thermometer(THI-500, -50~500°C, TASCO, Japan)를 이용하여 성형시 온도를 측정하였다. 제조된 성형체는 1200 °C, 진공 분위기에서 1시간 동안 탄화시켜 수지 조성이 모두 비정질의 탄소로 전환되도록 하였다.

제조된 성형체는 1200 °C, 진공 분위기에서 1시간 동안 탄화시켜 수지 조성이 모두 비정질의 탄소로 전환되도록 하였다.

다. 소결체 제조

탄화체는 실리콘을 외부에서 공급하여 진공분위기 1500 °C에서 반응소결하여 최종 소결체를 얻었다. 소결체의 미세조직은 광학현미경과 전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

앞 절에서와 같은 방법으로 제조한 과립을 트랜스퍼 몰딩법으로 성형한 성형체의 미세조직을 Fig. 52에 나타내었다. 크기가 다른 입자간의 편석 현상이나 수지의 분리 현상이 없는 매우 균일한 미세조직임을 확인할 수 있는데 이러한 미세조직의 특징은 과립을 사용하지 않은 동일한 조성의 분말을 사용하여 만든 성형체의 미세조직 (Fig. 53)과 비교하면 매우 확연하다. Figure 53에 150/35/5 μ m SiC 입자와 페놀수지를 건식 혼합하여 준비한 혼합분말을 사용하여 1500rpm으로 약 110°C의 온도에서 1시간 동안 유지하여 원심성형한 성형체의 미세조직을 나타내었는데, 내부부터 페놀수지, 5, 35, 150 μ m SiC 입자의 순서로 편석(segregation)된 극심한 분리현상을 확인할 수 있다.

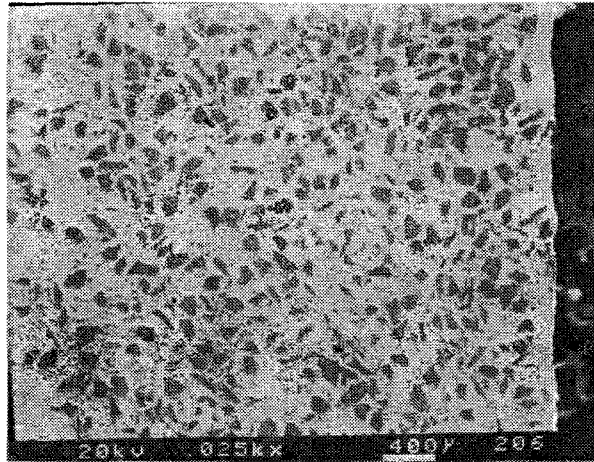


Fig. 52. Microstructure of the sample formed by granule transfer molding. Liquid condensation process was used for granule fabrication.

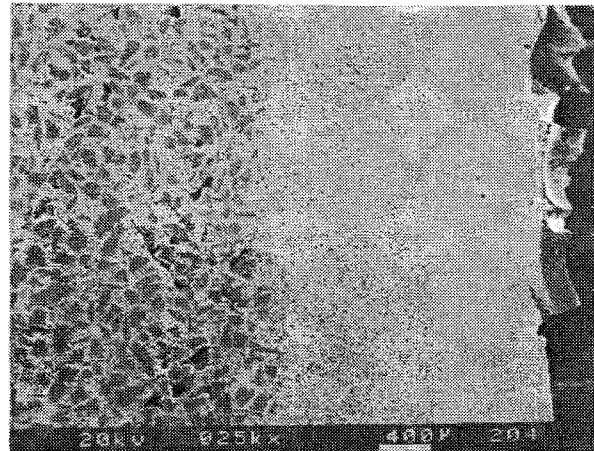


Fig. 53. Microstructure of the sample formed by powder centrifugal casting using simple powder mixture.

분말 혼합체의 원심성형시 나타나는 이러한 분리현상은 앞 절에서 논의한 바와 같이 분말 트랜스퍼 몰딩을 이용한 원심성형에서도 나타났던 현상으로서 그 억제를 위해 혼합물의 분말 부피 분율을 충분히 높였음에도 불구하고 성형체 중심 방향으로의 미립의 편석은 완전히 억제하기가 어려웠다. 그러나 과립을 사용하여 원심성

형하는 경우에는 이러한 편석 현상이 존재하지 않았다는 점은 매우 획기적인 결과라고 판단된다. 액상응결법에 의한 과립은 일정량의 기공과 분말 및 수지의 균일한 혼합체이고 수지가 열경화 되어 상온에서는 매우 견고한 구조와 강도를 가지게 된다. 이러한 과립은 이전의 경화 온도 이상의 온도에서는 이른바 연화 및 재경화 과정을 거칠 수 있으며 이러한 경우 수지에 대하여 일정 비율의 용해도를 가지는 용매를 함께 투입할 경우 이러한 연화 현상 중의 과립의 변형능을 증가시키고 원심성형중의 압력을 균일하게 전달할 뿐만 아니라 과립간의 마찰력을 줄여 과립의 유동성을 제공할 수 있을 것으로 판단된다. 이때 과립의 구조가 완전히 상실되는 극한적인 조건 즉 매우 높은 온도나 용매에 대한 수지의 용해도가 매우 큰 경우에는 물질이동을 제한하는 기구가 존재하지 않게 되므로 분말 혼합체를 사용하였을 경우와 동일한 결과를 얻게 되므로 편석을 방지하는 효과는 없을 것이다.

과립의 용해도를 제한하였을 경우에는 과립의 변형 및 유동성이 낮아져 충분한 충전율 달성이 어렵게 되는데 이와 같은 효과는 Fig. 54에서 쉽게 확인할 수 있다. Figure 54에 200g의 액상응결 과립에 70 cc의 물을 첨가하여 90℃에서 2시간 동안 원심성형한 성형체의 미세조직을 나타내었는데 페놀수지가 안쪽으로 편석되지 않았으나 과립의 재배열 및 소성변형이 일어나지 않을 뿐만 아니라 과립내 일차입자의 재분포도 일어나지 않아 성형체의 외부 표면과 내부에 많은 기공이 존재하였다.

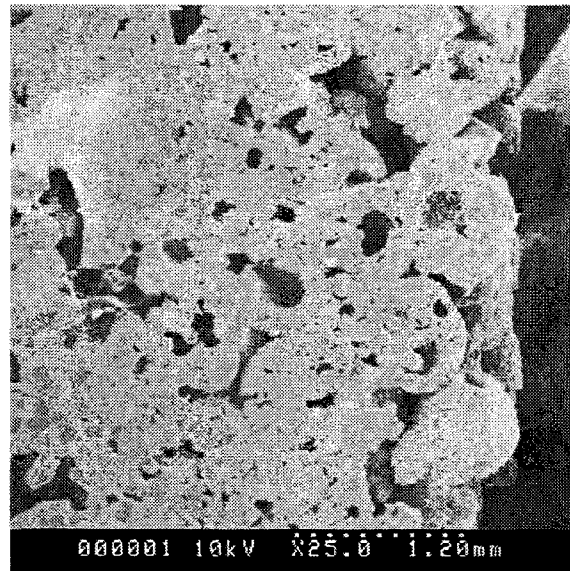


Fig. 54. Microstructure of the sample fabricated using granule transfer molding in water.

한편 액상매체가 수지에 대한 용해도가 큰 경우에 발생하는 현상은 에탄올을 용매로 하여 원심성형하는 경우에 확인할 수 있다. 건조된 150g의 액상응결과립에 40cc의 에탄올을 첨가하여 70℃의 온도에서 1시간동안 원심성형한 성형체의 미세조직을 Fig. 55에 나타내었는데, 국부적으로 고립된 용매에 의해 형성된 거대 기공이 존재하였으나, 비교적 충전율은 높은 것을 확인할 수 있으며 과립의 형상이 남아있지 않은 것으로 보아 과립의 변형과 유동이 원활하여 과립이 정체성을 상실하고 탄화규소 입자는 재분포하였으며, 이로 인해 외부표면도 매끄럽고 치밀하게 되었으나 내부에는 기공이 존재하고 많은 양의 폐놀수지가 안쪽으로 용해되어 나오면서 5 μ m SiC 입자도 같이 편석된 것이 관찰되었다.

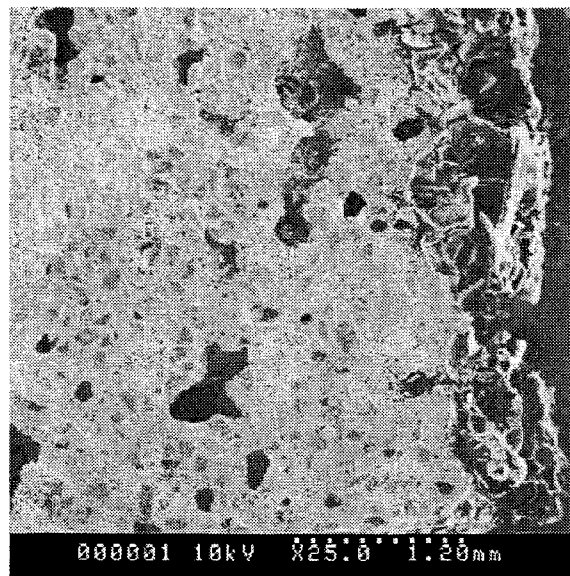


Fig. 55. Microstructure of the sample fabricated using granule transfer molding in ethanol.

따라서 과립 트랜스퍼 몰딩에서 충전효율을 높이기 위해 과립의 변형과 유동성은 충분하고 한편 편석을 방지하기 위해 수지 및 분말의 유동을 국부적으로 제한하기 위해서는 용매에 대한 수지의 용해도를 적절히 제어할 필요가 있다. 에탄올이나 부탄올 등 수지에 대한 용해도가 높은 용매를 사용하여 원심성형하면 입자의 재분포가 쉽게 일어나고 외부표면이 치밀한 시편을 얻을 수 있지만, 폐놀수지와 5 μ m SiC

입자의 편석현상이 심하므로 이를 막고자 수지에 대한 용해도가 없는 증류수를 첨가한 혼합용매를 사용하여 용매의 용해도를 적절히 제어할 수 있도록 하였다. 건조된 150g의 액상응결 과립에 에탄올과 증류수 혼합용매 20cc를 투입하여 70℃의 온도에서 30분 동안 원심 성형한 성형체의 미세조직이 앞의 Fig. 52이다. 시편 전체에 걸쳐 탄화규소 입자가 고르게 분포하고, 수지의 분리현상도 관찰되지 않았다.

다양한 공정 조건에서 얻은 과립 트랜스퍼 몰딩 시편의 미세구조로부터 과립 트랜스퍼 몰딩에서 분말의 충전거동은 크게 4단계의 과정을 거쳐 일어난다고 볼 수 있다. 첫 번째 과정에서는 충분한 양의 액상매체가 존재하므로 과립의 유동이 쉽게 일어나는 과립의 공간적 재배열이 일어난다. 두 번째 과정에서는 과립에 포함된 결합제 수지가 액상매체에 용해되면서 과립 자체의 소성변형이 일어나고, 동시에 충분한 과립 변형에 이은 과립 내 일차입자의 재배열이 뒤따르면서 성형체의 충전밀도가 증가하게 된다. 세 번째 과정에서는 액상매체에 용해된 결합제 수지는 물론 과립내 수지의 경화가 일어나면서 성형체의 강도가 증가하게 된다. 마지막 과정은 충분히 경화되어 핸들링 강도를 가지는 성형체를 몰드로부터 탈형하고 성형체로부터 액상매체를 제거하는 건조로 이어진다. 과립 트랜스퍼 몰딩 과정의 네 단계를 자세히 살펴보면, 두 번째 단계의 수지 용해 및 분말 충전밀도 증가 단계와 세 번째 결합제 수지의 경화단계가 서로 상충되는 단계라 볼 수 있다. 동일한 수지 용해도 하에서 충전밀도의 증가를 위해서는 경화가 되지 않는 조건에서 더 긴 충전 시간을 할애하여야 하지만 이 경우 결합제 수지의 분리를 억제하는 것이 필요하다. 결합제 수지의 분리를 억제하기 위해서는 최대한 경화를 빠르게 진행시키는 것이 필요하다. 분말 충전단계는 일차적으로 결합제 수지의 용해도에 따라 결정되는 반면 결합제 수지의 경화는 온도에 의해 좌우된다. 따라서, 과립 트랜스퍼 몰딩 공정에서 최적 성형체 미세구조를 얻기 위해서는 두 경쟁 공정 단계의 지배적인 공정인자들인 결합제 수지의 용해도 (표 참조)와 경화속도를 제어하는 것이 중요하다. 이러한 지배인자는 결국 적절한 액상매체의 선택과 성형 온도의 조절임을 상기 결과로부터 확인할 수 있다.

이러한 성형 미세조직의 차이는 반응소결 후의 미세조직 변화에 영향을 미치는데 Fig. 56에 혼합용매를 사용하여 성형미세조직이 균일한 시편의 반응소결 후의 연마면과 앞질의 분말 트랜스퍼 몰딩에 의한 원심성형체에서 최적으로 조건에서 입자분리가 최대한 억제된 성형체의 반응소결 미세조직을 비교하여 나타내었다. 입자 분리로 인해 조립 분말의 분율이 증가하게 된 부분에서 반응소결후 기공이 상당히 많

이 존재하는 것을 확인할 수 있는 반면 과립 트랜스퍼 몰딩을 사용한 원심성형체는 시편 전체에 걸쳐 치밀하고 균일한 미세조직을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉 본 실험에서와 같은 입자크기가 서로 다른 다성분계 분말을 사용하여 충전구조를 구성하는 경우 충전구조의 균일성을 유지하는 것이 반응소결에서 매우 중요한 인자임을 확인시켜 주는 대표적인 결과라고 할 수 있다.

Solubility Parameters of various solvent system.

Component	δ_d^1	δ_p^2	δ_h^3	δ^4
phenol	18	5.9	14.9	24.1
1-butanol	16	5.7	15.8	23.1
ethanol	15.8	8.8	19.4	26.6
water	15.5	16.0	42.4	47.9

1: dispersive term, 2: polar term, 3: hydrogen bond term, 4: total solubility term

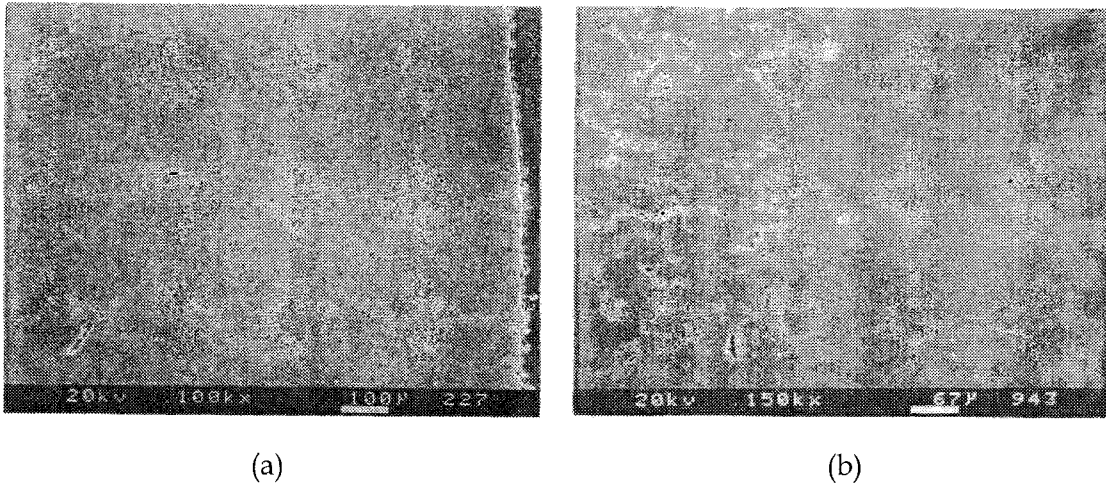


Fig. 56. Microstructures of the samples reaction sintered at 1500 °C for 1h. Preforms were fabricated by (a) granule transfer molding and (b) particle transfer molding, respectively.

4. 결 론

분말 트랜스퍼 몰딩에서 발생하는 입자크기에 따른 편석현상과 입자-수지 분리 현상을 제거하기 위하여 액상응결법에 의해 제조된 과립을 이용한 과립 트랜스퍼 몰딩을 이용하여 원심성형체를 제조하였다. 제조된 원심성형체는 미세조직이 매우 균일하였으며 반응소결후에도 균일한 미세조직으로 인하여 기공이 용융 실리콘으로 모두 채워진 치밀한 미세조직을 얻을 수 있었다. 과립 트랜스퍼 몰딩을 이용한 원심성형에서 균일한 성형 미세조직을 얻기 위하여는 과립의 변형이 용이하면서 과립 내의 수지분리현상을 억제할 수 있도록 원심성형중에 투입하는 용매의 수지 용해도를 적절히 제어할 필요가 있음을 확인하였다.

제 6 절. 반응소결 접합

1. 탄화규소의 접합

가격이 비싸고 형상이 복잡하거나 그 크기가 큰 세라믹 기물을 제조하는 경우, 전체를 한번에 제조하기 어렵기 때문에 기하학적으로 간단한 모양으로 제조 후 접합하는 경제적인 방법을 사용해 왔다. 접합부는 모상의 재료와 비교할 만한 환경 안정성과 좋은 기계적 강도를 가져야 하며, 또한, 고온에서 구조적으로 안정하여 원래의 상태를 유지해야만 한다.

SiC계 세라믹스의 접합은 direct diffusion bonding[51], green body와 interlayer의 co-densification[52], diffusion welding or brazing[51], reactive metal bonding[53] 등과 같은 다양한 기술들에 의하여 연구되고 발전되어져 왔다. 그 중에서 ceramic joint interlayer를 형성하여 접합하는 방법으로 preceramic polymer[54-58], in situ displacement reaction[59], tape casting/reaction bonding[60-63]을 이용한 기술 등이 있다. preceramic polymer를 이용하여 얻은 접합층은 내부에 많은 기공이 존재하고 기계적 강도가 낮으며, in situ displacement reaction을 이용한 접합층은 hot pressing을 해야하거나 고온에서의 fixture가 필요하다. 즉 장비가 필요하기 때문에 큰 세라믹 기물의 접합에는 적합하지 않다. 그러나, tape casting/reaction bonding을 이용한 접합방법은 좋은 기계적 강도를 갖는 접합체를 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, tape 두께에 의해 접합두께가 결정되며, 특정한 joint 형태에서는 tape을 원하는 위치에 효과적으로 공급 할 수 없다. 더구나, 접합부품들을 반응소결 온도에 도달할 때까지 서로 고정시켜야 하므로, 크고 복잡한 형상을 갖는 기물의 접합에는 실용적이지 못하다는 단점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 복잡한 형상을 갖는 세라믹 기물을 접합하기 위하여 reaction forming 방법[64-68]을 사용하였으며, 반응소결 탄화규소 계면에 접합층을 형성시킬 수 있는 중간층을 paste 형태로 코팅하여 접합 후 반응소결하여 joint를 제조하였다. 접합 paste 내에 첨가된 수지의 양과 1 μm SiC 입자의 첨가유무에 따른 joint의 미세조직과 기계적 강도를 관찰하였다. 또, 접합시 하중을 변화시켜 접합 두께에 따른 joint의 미세조직과 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

접합실험에 사용된 반응소결 탄화규소(Reaction Bonded Silicon Carbide: 밀도 2.88 g/cm^3 , free Si 16.5 wt% 함유)는 8과 $1 \mu\text{m}$ SiC와 카본블랙이 첨가된 프리폼에 용융 실리콘의 침윤을 통한 반응소결에 의하여 제조하였다. 접합에 사용하기 위해 RBSC 모재를 $25 \times 18 \times 4.2 \text{ mm}$ 크기로 절단하였으며, 접합실험에 사용한 모든 RBSC 시편의 접합면은 표면의 산화피막 제거 및 접합성 향상을 위하여 #220 grit SiC paper를 사용하여 1차 연마 후, 30, $6 \mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 diamond suspension을 사용하여 순차적으로 경면이 되도록 최종 연마하였다. 접합에 앞서 시편은 아세톤용액에 담근 후, 초음파세척기를 이용하여 10분 동안 세척 후 건조하였다. 접합 실험에 사용한 paste의 조성을 Table 9에 나타내었으며, 개략적인 실험방법을 Fig. 57에 도시하였다.

Reaction forming에 의해 접합층을 형성시킬 수 있는 중간층을 paste의 형태로 제조하여 RBSC 계면에 코팅하여 접합 후, $90 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 curing하여 경화시켰다. 접합 후 경화시 접합부분에 가하는 하중을 변화시켜 다양한 접합두께를 갖는 joint를 제조하였다. Joint의 반응소결은 10-1 torr의 진공에서 $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 30분 동안 유지하여 행하였다. 이때 열분해 과정 중 접합층 내부의 균열발생을 억제하기 위하여 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 승온하였으며, 이후 $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 승온하였다.

Joint의 접합강도는 $L35 \times W4 \times H3 \text{ mm}$ 의 시편을 $0.25 \mu\text{m}$ 까지 diamond paste로 표면 연마한 후, 만능시험 강도시험기(Instron 4467, USA)를 이용하여 inner span 10 mm, outer span 30 mm, cross-head speed 0.5 mm/min 조건으로 상온에서 4점 굽힘강도(four-point flexural strength)를 측정하였다. 접합층의 미세조직은 Murakami 용액을 이용하여 chemical etching 후, SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

접합실험에 사용한 반응소결 탄화규소 모재의 미세조직을 Fig. 58에 나타내었다. 소결체 내에 $8 \mu\text{m}$ 와 $1 \mu\text{m}$ SiC (white grey) 입자들이 균일하게 분포하며, 잔류 기공을 금속실리콘 (dark grey)이 치밀하게 모두 채우고 있는 것을 볼 수 있다. 접합 실험에 사용한 RBSC 모재의 기계적 강도를 측정한 결과, 상온에서 4점 굽힘강도는 약 $327 \pm 18 \text{ MPa}$ 이었다.

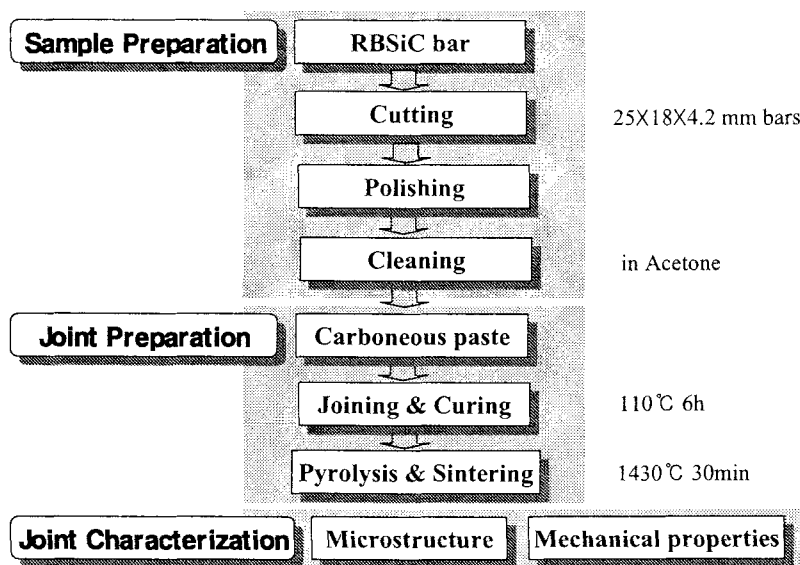


Fig. 57. Schematic diagram of the reaction-forming method for the joining of RBSC ceramics.

Table 9. Raw Materials used for joining paste fabrication in this study.

Material	Description	Particle size (μm)	Supplier	Content(wt%)
Silicon	Silgrain [®]	~3	Elkem, Germany	37.6
Carbon Black	N762	~0.12	Lucarb, Korea	5.8
SiC	UF-05	~1	H. C. Starck, Germany	0
Phenolic resin	KNG 100		Kolon chemical Co. Ltd, Korea	15.8
1-Butanol	GR(99%)		Junsei, Japan	34

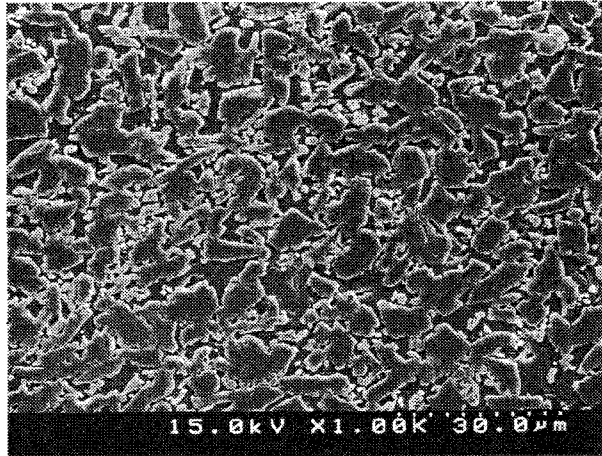


Fig. 58. Microstructure of Reaction Bonded Silicon Carbide ceramics showing the mixture of 8 and 1 μm SiC (white grey) and residual Si phase (dark grey).

반응소결에 의해 접합층을 형성시킬 수 있는 중간층을 paste 형태로 반응소결 탄화규소 모재의 표면에 코팅하여 접합 후 반응소결하였다. Figure 59는 페놀수지가 각각 15.8 wt% 와 21.3 wt% 첨가된 paste를 사용하여 접합 후 반응소결하여 얻은 접합부의 미세조직으로써, 두 경우 모두 접합층 내부에 기공이 존재하는 것을 알 수 있다. 15.8 wt%의 페놀수지를 첨가하여 얻은 접합층의 경우에는 약 2~3 μm 크기의 작은 기공들이 존재하는 반면에, 21.3 wt%의 수지를 첨가하여 얻은 접합층의 경우에는 기공의 크기가 약 4~5 μm 으로써 상대적으로 큰 기공들이 존재하였다. 수지의 첨가량이 높은 경우, 접합 후 경화시 접합성은 용이하나, 반응소결시에 수지의 열분해에 의해 접합층 내에 생성되는 기공의 크기가 크고 기공율도 높은 것으로 관찰되었다. 상온에서 접합강도를 측정한 결과, 15.8 wt% 와 21.3 wt%의 수지를 첨가하여 얻은 접합체의 기계적 강도는 각각 128 ± 36 MPa과 42 ± 25 MPa 이었다. 수지의 첨가량이 적을수록 반응소결 후 접합층 내에 존재하는 기공의 크기가 작고, 이러한 기공이 파괴로 이르는 주요결함으로 작용하는 것으로 판단되며 기공의 크기가 감소함에 따라 기계적 강도는 증가하는 것으로 나타났다.

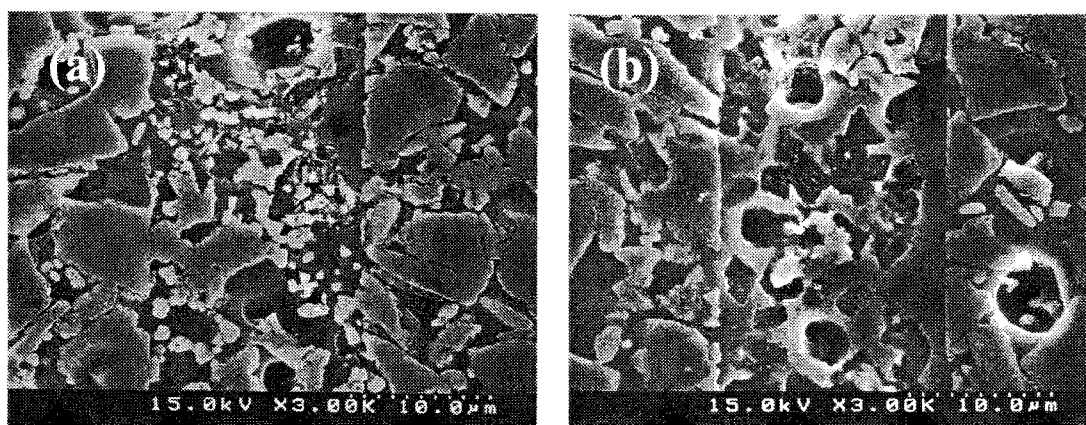


Fig. 59. Microstructures of the samples joined with (a) 15.8 wt%-, (b) 21.3 wt% -phenolic resin added phaste.

한편 접합면에 인접한 반응소결 탄화규소 모재에서 현저히 크기가 큰 일부 기공이 관찰되는 것을 확인할 수 있는데, 초기 모재의 기공율과 미세조직을 감안하면 이러한 조대 기공이 접합 공정 전에 존재할 가능성은 없다고 판단되므로 반응접합을 위한 열처리중 접합층에 형성된 작은 기공에 의한 모세관 현상으로 접합면 주변 모상에 존재하던 액상의 실리콘이 접합층으로 이동했었던 것으로 보인다. 이러한 특징은 접합층의 기공구조와 모재층의 기공구조를 고려하여야 함을 의미하는데, 즉 모상의 미세구조를 변화시키지 않고 접합층을 형성시키기 위해서는 접합층으로의 액상 실리콘 유동이 일어나지 않도록 접합층 기공의 크기를 모상보다는 크게 유지하거나, 잉여의 실리콘을 외부 혹은 내부에서 공급할 필요가 있는 것으로 판단된다.

Figure 60은 paste 내에 1 μm SiC 입자의 첨가 유무에 따라 얻은 접합층의 미세 조직이다. 그림에 나타난 것과 같이 1 μm SiC를 첨가하여 얻은 접합층 뿐만 아니라 SiC를 첨가하지 않은 접합층에서도 약 1 μm 크기의 SiC가 모두 생성되었으며, 또한 약 12~15 μm 의 유사한 접합두께를 갖는 것으로 나타났다. 상온에서 접합체의 4점 굽힘강도를 측정된 결과, 각각 136 ± 44 MPa와 128 ± 36 MPa로 유사한 기계적 강도를 갖는 것으로 나타났다. 따라서, 접합 후 반응소결시 1 μm SiC 입자의 첨가에 의한 seeding 효과는 없는 것으로 확인되었다.

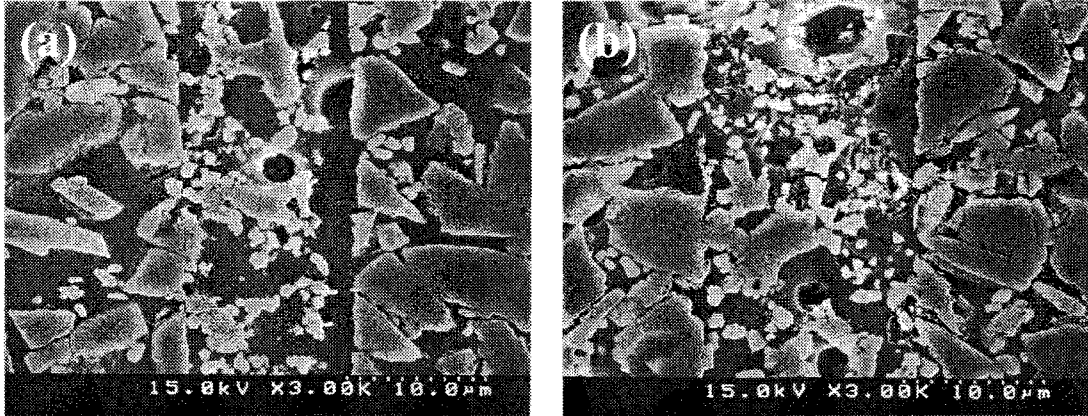


Fig. 60. Microstructure of the sampled joined (a) with 1 μm SiC, and (b) without 1 μm SiC in the paste composition.

한편 paste 내에 첨가된 카본과 1:1 반응하여 SiC를 생성하는데 필요한 양의 실리콘이 첨가된 paste를 사용하여 접합하였는데, 실리콘의 추가적인 공급없이 반응소결하여 얻은 접합체와 반응소결시 접합층 부분에 실리콘 과상을 올려놓아 추가로 실리콘을 침윤시켜 제조한 접합체의 미세조직을 Fig. 61에 비교하여 나타내었다. 두 접합체 모두 접합층 내부에 약 1 μm 크기의 SiC 입자가 모두 생성되었으며, paste 내에 첨가된 카본과 실리콘 만의 반응소결에 의해 얻은 접합층의 경우(Fig. 59 and 60, Fig. 61(a))에는 접합층 내에 약 3 μm 크기의 큰 기공들이 존재하고 매우 porous 한 것으로 관찰되는 것과는 대조적이었다. 이러한 접합층 내의 기공들은 preceramic polymer를 이용한 세라믹스의 접합에서 일반적으로 많이 관찰되는 미세조직으로써, paste 내에 첨가된 수지가 열분해 됨에 따라 생성되는 것으로 알려져 있으며,[60-63] Si 분말에 의해 차지하고 있던 부피도 반응 후 기공으로 존재하는 것으로 생각되었다. 상온에서 joint의 접합강도를 측정한 결과, 접합층 내부에 존재하는 기공들이 결함으로 작용하여 128 ± 36 MPa의 낮은 기계적 강도를 갖는 것으로 나타났으며, 파괴는 항상 접합층 부분에서 일어났다. 반면에, 반응소결시 접합층 부분에 실리콘을 추가적으로 침윤시켜 제조한 접합체의 경우에는 접합층 내에 2~3 μm 크기의 새로 생성된 SiC (white)가 존재하고 대부분은 Si (grey)로 채워져 치밀한 미세조직을 갖는 것으로 관찰되었다. 특히 접합두께가 약 40 μm 로 상대적으로 두꺼움에도 불구하고 336 ± 23 MPa의 높은 접합강도를 갖는 것으로 나타났다. 따라서, 반응

소결시 실리콘을 추가적으로 외부에서 공급하면서 침윤시켜 결합으로 작용하는 기공을 모두 채워줌으로써 접합체의 접합강도가 크게 향상된 것을 알 수 있었다.

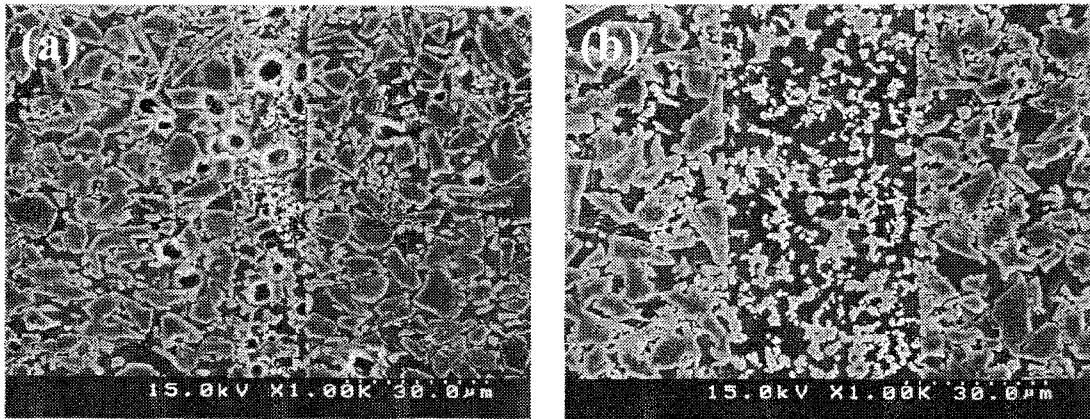


Fig. 61. Microstructure of the sampled joints formed by (a) internal silicon supply in the paste composition, and by (b) external silicon supply during reaction infiltration.

Figure 62는 접합 후 경화시에 결합체에 가하는 하중을 변화시켜 접합두께를 조절한 접합층의 미세조직으로 6~60 μm 범위의 다양한 접합두께를 갖는 접합층을 제조하였다. 모두 접합층 내에 약 1~2 μm 크기의 새로운 SiC 입자가 생성되었으며, 반응소결시 추가적인 실리콘의 침윤으로 기공이 존재하지 않고 치밀한 것으로 관찰되었다. 다양한 접합두께를 갖는 접합체의 접합강도 측정결과를 Fig. 63에 나타내었다. 상온에서 측정된 접합체의 접합강도는 접합두께에 따라 284 ± 36 MPa에서 381 ± 17 MPa 범위의 강도를 갖는 것으로 나타났으며, 약 6 μm 의 얇은 접합두께를 갖는 접합체의 경우(Fig. 62(a))에 약 381 ± 17 MPa의 매우 높은 접합강도를 갖는 것으로 나타났다. 60 μm 의 두꺼운 접합두께를 갖는 접합체의 경우에는 굽힘강도 측정 시편에서 파괴가 대부분 접합층 부분에서 발생하였으나, 6~40 μm 의 접합두께를 갖는 접합체의 경우에는 파괴가 대부분 접합층 부분이 아닌 반응소결 탄화규소 모재에서 발생하였다. 따라서, 얇은 접합두께를 갖는 접합면의 상온 접합강도는 반응소결 탄화규소 모재의 강도와 동일하거나 그 이상인 것을 알 수 있었다. 이 경우, 파괴가 반응소결 탄화규소 모재 내부의 불균일성 때문에 나타난 것으로 판단된다.

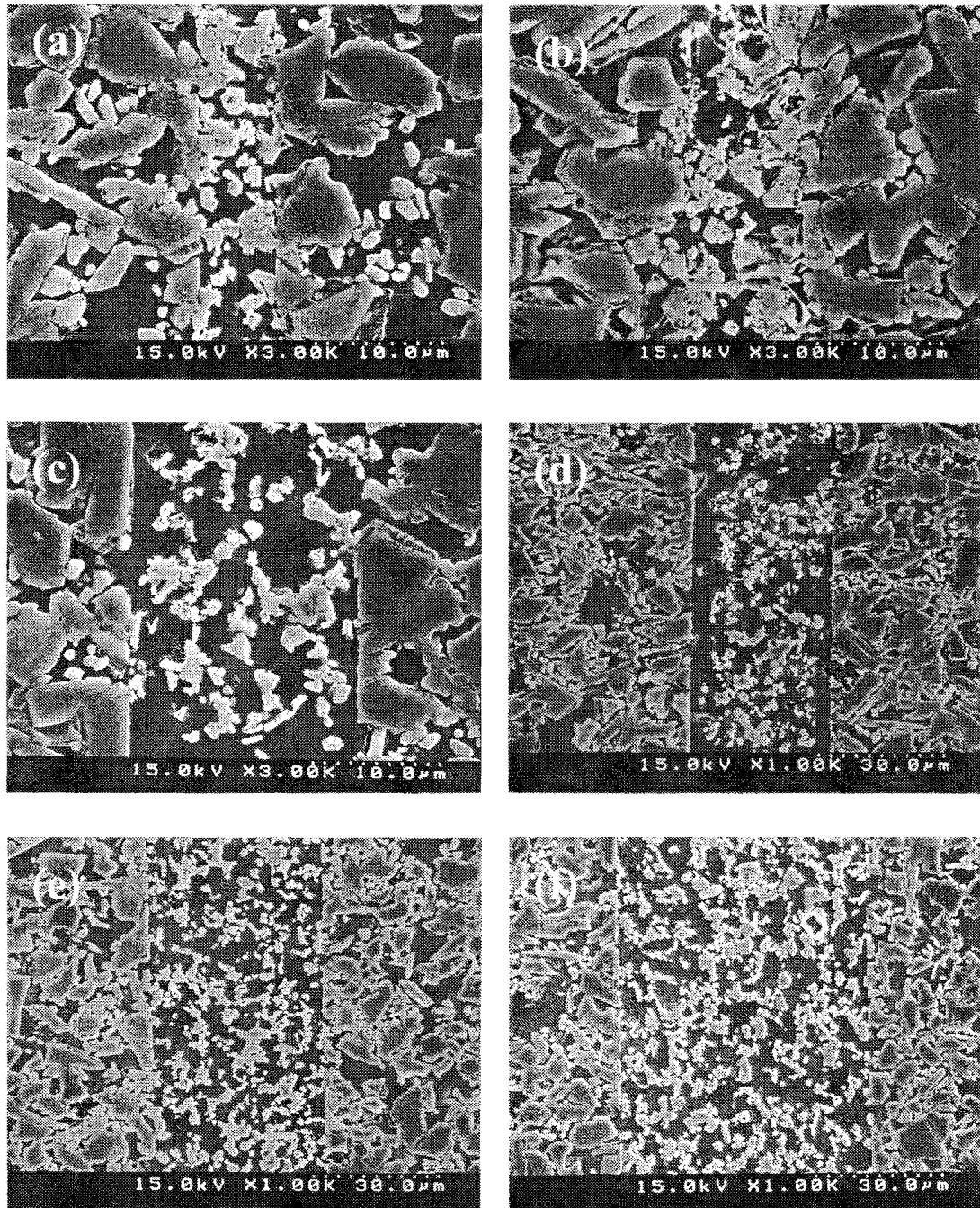


Fig. 62. Microstructures of the samples joined with reaction sintering. Joining thickness was controlled as (a) 6 μm , (b) 10 μm , (c) 18 μm , (d) 34 μm , (e) 40 μm , and (f) 60 μm by changing the applied curing pressure.

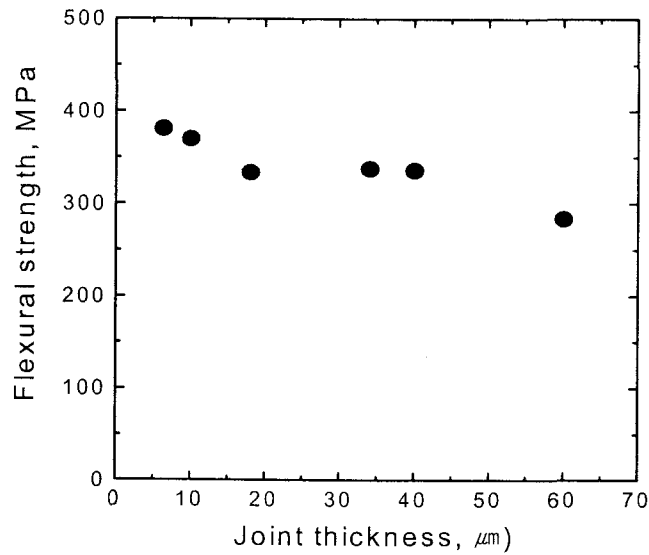


Fig. 63. Variation in flexural strengths of joined RBSC specimens as a function of joint thickness.

반응소결 탄화규소의 접합연구에서는 접합두께가 얇은 접합체일수록 우수한 기계적 강도를 갖는 것으로 알려져 있으나,[65,68] 본 연구에서는 접합강도가 앞선 연구자들에 의해 얻은 강도에 비해 상당히 높은 값을 보임으로 인해 접합층의 두께에 따른 강도변화의 추이를 관찰할 수 없었던 것으로 판단된다. 즉 접합계면이 모상의 미세조직과 완전히 동일하므로 접합계면에서 파괴가 발생할 가능성이 매우 적다는 것을 의미한다. 이러한 경우에도 접합층의 잔류 실리콘의 양이 모상에 비하여 많고 또한 소결 온도가 모상을 제조하였을 때의 온도보다 낮아 기공 및 결함의 생성 가능성이 높아 강도 저하의 가능성이 높음에도 불구하고 반응접합 열처리중 효과적으로 탄화규소가 생성되는 이른바 균일 핵생성 및 성장에 의한 상 안정화가 계면층 자체와 접합층의 높은 강도를 발현시킨 것으로 판단된다.

4. 결 론

Reaction forming 방법에 의해 접합층을 형성시킬 수 있는 중간층을 RBSC 표면에 코팅-접합 후 반응소결하여 joint를 제조하였다.

1. 1 μm SiC 입자의 첨가 유무에 관계없이 접합층 내에 SiC 입자가 모두 생성되었으며, 유사한 기계적 강도를 나타냄으로써, SiC 입자의 첨가에 의한 seeding 효과는 없었다.

2. 반응소결시 joint 부분에 실리콘을 추가로 침윤시켜 접합층 내에 결함으로 작용하는 기공들을 채워줌으로써, 치밀하고 기계적 강도가 높은 joint를 얻을 수 있었다.

3. 접합시에 하중을 증가시킴에 따라 joint의 접합두께는 60~6 μm 로 감소하였으며, 6~40 μm 의 접합두께를 갖는 joint의 경우에 RBSC 모재의 강도와 동일하거나 그 이상의 접합강도를 나타내었다. 6 μm 의 접합두께를 갖는 thin joint의 경우에 381 ± 17 MPa의 매우 높은 접합강도를 나타내었다.

제 7 절 시작품 제작: (I) 육면체 기물의 제작

1. 복잡형상 반응소결 탄화규소 구조체의 제작

복잡 형상의 대형 반응소결 탄화규소 세라믹 구조체 즉 웨이퍼 캐리어와 같은 기물을 제작하기 위하여는 앞 절에서 논의한 바와 같은 과립형성기술, 성형기술, 반응소결 기술, 반응접합기술 등을 일체화하여 구성하는 실험을 수행할 필요가 있다. 이러한 일체화 기술을 우선 확보한 후 기물의 대형화 및 복잡화의 정도를 높여나가는 것이 실제 대형 구조체를 제작하는 기술을 확보하는 기반이 될 수 있다. 본 연구에서는 사각 기둥을 기본 단위로 하여 육면체 형태의 기물을 구성하여 성형, 가공, 반응소결, 접합 등을 일련의 공정단위로 하여 최종적으로 웨이퍼 캐리어 형상의 기물제작이 가능한지 확인하도록 하였다.

2. 실험방법

가. 출발원료

출발원료로는 평균 입자크기가 8 μm 인 α -SiC 분말(Showa Denko, Japan)과 1 μm 인 α -SiC 분말(H. C. Starck, Germany), 카본블랙(Lucarb, Korea)을 사용하였으며, 탄소전구체로 잔탄올이 높은 페놀 수지(Kolon chemical Co. Ltd., Korea)를 사용하였다. 1 μm SiC 분말의 비표면적은 6.45 m^2/g 이고 카본블랙의 비표면적은 29.76 m^2/g 이었다. SiC 입자와 카본블랙의 분산과 응집을 제어하기 위하여 hypermer KD-1(Uniqema, Belgium) 분산제를 사용하였다. 용매는 아세톤/에틸알콜 혼합용매를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 원료를 Table 10에 요약하여 나타내었다.

나. 액상응결 과립제조

SiC/카본블랙 혼합분말은 액상응결법(LCP; Liquid Condensation Process)으로 준비하였으며, 액상응결용 슬러리는 아세톤과 에탄올을 8:2의 부피비로 혼합한 용매에 분산제 KD-1을 SiC 분말함량에 대하여 1.5 wt% 첨가하여 녹인 후, 8, 1 μm SiC 분말을 75 : 25 vol%의 혼합비로 solid loading이 20 vol%이 되도록 첨가하여 SiC 슬

러리를 제조하였다. 또, 아세톤과 에탄올을 8:2로 혼합한 용매에 분산제 KD-1을 카본블랙 함량에 대하여 8 wt% 첨가하여 녹인 후, SiC 분말에 대하여 10 vol%의 카본블랙을 첨가 후 분산시켜 카본블랙 슬러리를 준비하였다. 두 슬러리를 혼합 후 8 wt%의 페놀수지를 첨가하여 용해시켰으며, SiC와 카본블랙과의 응집이나 비중차에 의한 분리를 막기 위해 교반과 ultrasonification을 30분 동안 행하였다. SiC/카본블랙 혼합분말 슬러리 부피의 9배가 되는 50 °C의 증류수에 경화제를 첨가하여 녹인 후, SiC/카본블랙 혼합분말 슬러리를 증류수에 적하하여 2시간 동안 임펠러로 교반하여 과립을 제조하였다. 슬러리를 상온까지 냉각 후, 제조된 과립은 증류수를 이용하여 3회 세척 후 상온에서 건조하였다. 건조된 과립은 45~250 μm 크기의 과립을 선별하여 사용하였다.

Table 10. Raw materials used for the complex shaped RBSC fabrication.

Material	Description	Particle size (μm)	Supplier
SiC	GC#1500	~8	Showa Denko, Japan
"	UF-05	~1	H. C. Starck, Germany
Carbon Black	N762	~0.12	Lucarb, Korea
Phenolic resin	KNG 100		Kolon chemical Co. Ltd, Korea
KD-1	Hypermer		Uniqema, Belgium
Hexamin	$\geq 99\%$		Kanto chemical Co. Ltd, Japan
Acetone	$\geq 99\%$		Daejung, Korea
Ethanol	$\geq 99.9\%$		Carlo erba, USA

다. 프리폼 제조 및 반응침윤

SiC/카본블랙 혼합분말을 50×50 mm mold를 이용하여 70 °C에서 31.4 MPa의 압력으로 40분 동안 열간 가압 성형하였다. 제조된 성형체는 250 °C에서 4시간 동안 유지하여 debinding 한 후, 1200 °C, 진공 분위기에서 30분 동안 탄화시켰다. 반응 소결은 탄화체 위에 실리콘 (Tokuyama Corp., Japan) 프리폼을 올려놓고 10^{-1} torr의 진공에서 1550 °C로 30분 동안 유지하여 행하였다. 이때 1200 °C까지는 5 °C/min의 속도로 승온하였으며, 이후 15 °C/min로 승온하였다. 사용한 실리콘의

양은 반응소결에 필요한 양과 반응소결 후 존재하는 잔류 기공을 채우는데 필요한 양을 고려하여 사용하였는데, 2mm 크기의 실리콘에 대해서 15 vol%의 페놀수지를 첨가하여 혼합 후 50×50 mm mold를 이용하여 120 °C에서 3.9 MPa의 압력으로 30 분 동안 열간 가압 성형하여 반응침윤용 실리콘 케이지를 제조하였다. 실리콘 케이지 구조를 이용한 선택적 용침 기술을 사용하여 반응소결 후 잔류실리콘이 소결체 표면에 남지 않아 추가 가공이 필요하지 않은 장점이 있다.

라. 열경화 접합

제조한 성형체를 debinding 한 후 Table 11의 조성으로 페이스트를 제조하여 성형체/성형체 접합과 탄화체/탄화체를 접합하여 90 °C에서 경화 후, 탄화 및 반응소결 하였으며, 각각 단계에서의 접합강도를 측정하였다. Reaction forming에 의해 접합층을 형성시킬 수 있는 중간층을 paste의 형태로 제조하여 RBSC 계면에 코팅하여 접합 후, 90~110 °C에서 6시간 동안 curing하여 경화시켰다. 반응소결은 10^{-1} torr의 진공에서 1550 °C로 30분 동안 유지하여 행하였다. 이때 열분해 과정 중 접합층 내부의 균열발생을 억제하기 위하여 600 °C까지는 5 °C/min의 속도로 승온하였으며, 이후 15 °C/min의 속도로 승온하였다.

소결체 접합에 사용한 RBSC(밀도 2.88 g/cm^3 , free Si 16.5 wt% 함유)시편의 접합면은 표면의 산화피막 제거 및 접합성 향상을 위하여 #220 grit SiC paper를 사용하여 1차 연마 후, 30, 6 μm 의 입도를 갖는 diamond suspension을 사용하여 순차적으로 경면이 되도록 최종 연마하였다. 접합에 앞서 시편은 아세톤용액에 담근 후, 초음파세척기를 이용하여 10분 동안 세척 후 건조하였다. Table 12의 조성으로 페이스트를 제조하여 소결체-소결체 접합 후 반응소결하였으며, 접합강도를 측정하였다. 기계적 특성은 L35×W4×H3 mm 의 시편을 0.25 μm 까지 다이아몬드 페이스트로 표면 연마한 후, 만능시험 강도시험기(Instron 4467, USA)를 이용하여 inner span 10 mm, outer span 30 mm, cross-head speed 0.5 mm/min 조건으로 상온에서 4점 굽힘강도(four-point flexural strength)를 측정하였다.

Table 11. 성형체-성형체, 탄화체-탄화체 접합용 paste의 조성

Raw Materials	Grade	Aver. Particle Size (μm)	Supplier	첨가량	Composition (wt%)
Carbon Black	N762	~0.12	Lucarb, Korea	2g	15.4
SiC	UF-05	1	H.C.Starck, Germany	1g	7.7
Phenolic resin	KNG 100		Kolon chemical Co. Ltd, Korea	4g	30.8
1-Butanol	GR	99%	Junsei, Japan	5g	38.5

Table 12. 소결체-소결체 접합용 paste의 조성

Raw Materials	Grade	Aver. Particle Size (μm)	Supplier	첨가량	Composition (wt%)
Silicon	Silgrain [®]	~3	Elkem, Germany	5.53g	35.2
Carbon Black	N762	~0.12	Lucarb, Korea	0.86g	5.5
SiC	UF-05	1	H.C.Starck, Germany	1g	6.4
Phenolic resin	KNG 100		Kolon chemical Co. Ltd, Korea	2.32g	14.8
1-Butanol	GR	99%	Junsei, Japan	5g	31.8

성형밀도는 성형체의 기하학적인 부피와 질량으로부터 구하였으며, 소결체의 밀도는 ASTM C20에 따라 측정하였다. X-선 회절분석을 이용하여 제조된 RBSC의 결정상을 분석하였으며, 미세조직은 Murakami solution을 이용하여 chemical etching한 후, 광학현미경 및 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

소형 구조체를 제조하기 위하여 판상으로 제조한 성형체, 탈지체 및 탄화체의 물성을 측정하여 Table 13에 나타내었다. 특히 탈지체 및 탄화체의 상온 굽힘 강도가 30 MPa 이상으로 가공하기에 충분하였으며 소결체와 마찬가지로 사각기둥모양으로 가공 및 절단하는데 매우 용이하였다. 탄화체의 가공이 탈지체의 가공에 비하여 쉬었는데 이는 구성성분의 차이에서 비롯된 것으로 생각할 수 있다. 탈지체의 경우는 탄화규소 분말과 수지혼합체로 구성된 반면, 탄화체는 탄화규소 분말과 비정질 탄소로 구성되어, 탈지체의 수지혼합체를 다이아몬드 공구로 가공하는데 어려움이 있었기 때문으로 판단된다.

Table 13. 성형체, 탄화체, 소결체의 밀도 및 기계적 강도 측정결과

Sample	Condition	Density (g/cm ³)	Relative density (%)	Strength (MPa)
성형체	70°C 30min	2.019	78.9	-
debinding 후	250°C 4h	1.968	72.8	30±4
탄화체	1200°C 1h	1.922	66.2	42±2
소결체	1550°C 30min	2.881	95.3	293±41

소결체의 미세조직을 Fig. 64에 나타내었다. 8µm 및 1µm 크기의 탄화규소 입자가 매우 고르게 분포하고 있는 것을 알수 있으며 이들에 의한 공극이 실리콘에 의해 치밀하게 채워진 것을 확인할 수 있다. 제조된 모상들은 성형체, 탄화체 소결체 각각에 대하여 제조된 paste를 사용하여 접합하였으며 이때의 각각의 단계에서 측정된 굽힘강도를 Table 14에 나타내었다. 탄화체 접합의 경우 접합강도가 매우 낮아 취급에 주의를 요하였는데 이는 탄화체에서 성형체, 반응소결체에 비하여 발달된

기공구조로 인해 접합용 paste가 접합계면으로부터 접합하려는 모상 내부로 접합 공정중에 침투하여 접합계면의 접합력이 감소하였기 때문으로 판단되었다. 이러한 문제점은 paste의 점도를 높이거나 접합 paste의 경화속도를 인위적으로 증가시켜 해결하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

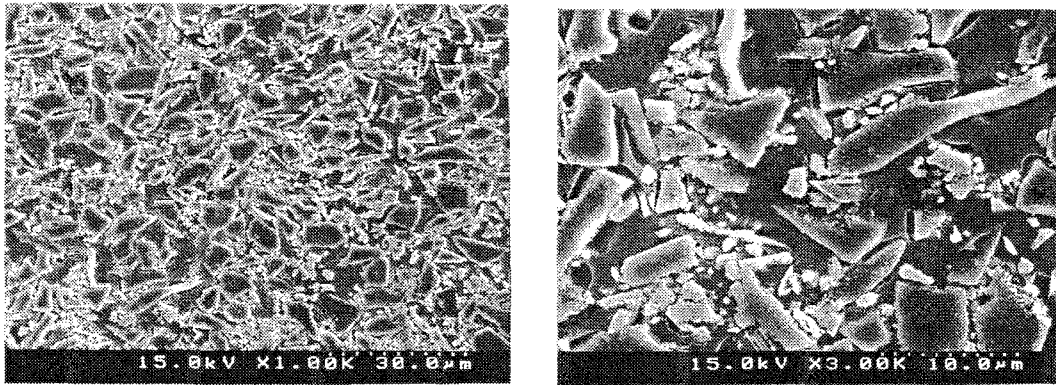
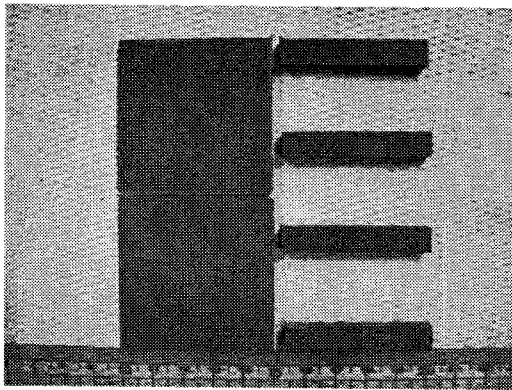


Fig. 64. Microstructures of reaction bonded silicon carbide showing 8 and 1 μm SiC (white grey) and residual Si phase (dark grey).

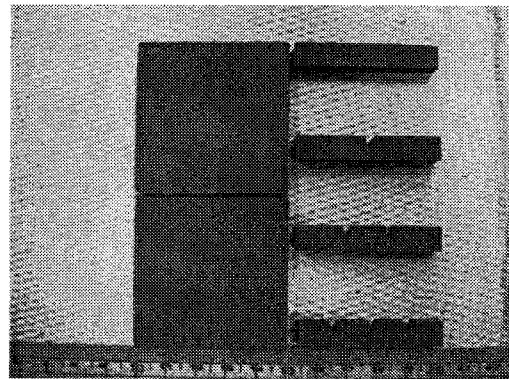
Table 14. Flexural strengths of the sample joined at green state, carbonized state, and reaction bonded state.

접합		접합강도 (MPa)
성형체-성형체 접합	90°C 경화 후	18±4
	탄화 후	20±2
	반응침윤 후	170±7
탄화체-탄화체 접합	90°C 경화 후	5±2
	반응침윤 후	123±9
소결체-소결체 접합	반응침윤 후	293±41

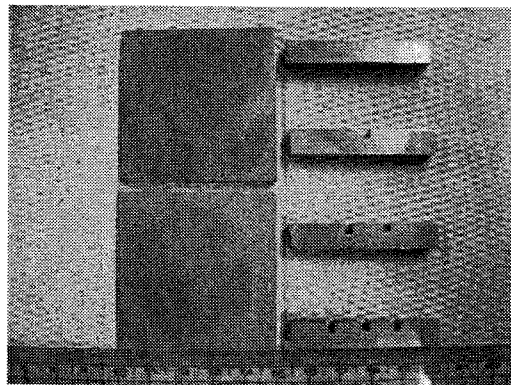
한편 복잡 형상을 가진 탄화체 및 성형체 접합 시편이 반응 소결 중 실리콘의 용침에 의해 나타나는 현상을 확인하기 위하여 기물의 표면에 다양한 개수의 홈을 가공하였는데 이는 향후 웨이퍼 캐리어를 제조할 때 웨이퍼 삽입용 홈이 반응 소결중 용융 실리콘에 의해 함몰되어 사라지는지에 대한 확인에도 매우 유용하며 실리콘의 용침에 의한 반응 소결 속도가 복잡한 표면 구조에 의해 어떻게 영향을 받는지에 대한 확인도 가능할 것으로 판단된다. Figure 65에 각 단계의 조립전 부품의 실제 모양을 나타내었다. 판상의 정사각형은 위 아래 판에 해당하며 이들을 4개의 사각기둥을 이용하여 받치도록 설계하였다. 사각기둥에는 개구형의 홈 모양을 가공하였으며 그 수도 0개에서 3개까지 변화시켰다.



(a) 성형 후



(b) 탄화 후



(c) 반응침윤 후

Fig. 65. Parts assembly for the miniature prototype assembled with (a) debinded, (b) carbonized and (c) reaction sintered samples.

접합공정은 특별히 제작된 치구를 이용하였는데 일정한 압력을 고르게 분포시킴으로서 재현성을 확보하고 경화 공정이 고온에서 이루어지므로 치구를 이용하여 접합한 후 치구와 소형 시제품을 함께 오븐에서 경화처리 할 수 있도록 하였다. Figure 66에 경화공정중의 치구와 조립된 소형 시제품이 결합된 모습을 나타내었다.

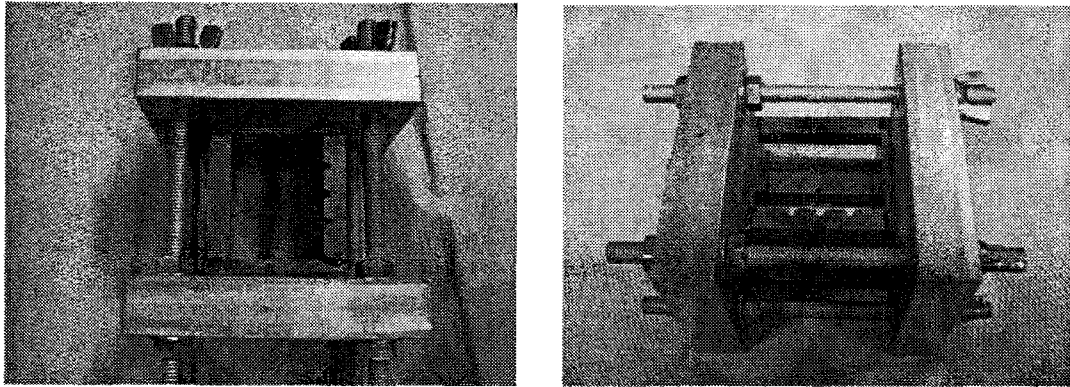


Fig. 66. Bird eye view of the miniature prototype with joining zig.

경화가 완료된 복잡형상을 가진 조립 성형체 및 탄화체는 반응소결 단계를 거쳐야만 한다. 이때 반응소결에 필요한 실리콘을 어떠한 방법으로 공급할 것인가가 매우 중요하다. 일반적인 용융 규소의 공급은 용융 규소의 용기에 대상 부품을 적셔서 부품내의 모세관을 통하여 반응침윤을 유도하는 용융체 장입 공급법 (melt immersion feeding)이다. 이러한 용융체 장입 공급법은 부품의 크기가 크고 복잡한 형상을 띠는 경우 용융 규소의 침투 거리가 길어져서 성형체 내의 미세 결합에 의해서도 침투 경로가 막혀 불완전 침윤이 일어날 가능성이 매우 높다. 이와 유사한 또 다른 용융 규소 공급법은 충전 분말 공급법 (powder load feeding)으로 성형체 상단에 규소 분말을 쌓아 규소의 용융점 이상에서 액상 규소가 성형체의 모세관을 통하여 침투하여 반응침윤이 일어나게 하는 방법이다. 최근에는 용융 규소 용기로부터 모세관형 공급관을 연장하여 성형체의 일부와 접촉시키고 성형체를 이동함으로써 연속적으로 용융 규소를 공급하는 연속식 모세관 공급법 (continuous capillary feeding)이 개발되었다. 상기한 모든 방법들에서 공히 관찰되는 현상은 부품의 두께가 두꺼워지고 크기가 커지면 용융 규소의 표면 이동이 매우 활발해진다는 점이다.

이러한 용융 규소의 선택적 표면 이동은 고온에서 발생하는 기체의 통로를 차단하여 부품 내에 고립시키는 원인이 되기도 한다. 상기한 세 가지 방법 모두 용융 규소의 침투 경로가 매우 길기 때문에 부품 전체에 걸쳐 온도 분포 차이를 유발하여 미세구조 및 불순물의 공간적인 분포에 영향을 미칠 수도 있다. 따라서, 본 실험에서는 프리폼 접촉 공급법(preform contact feeding)을 이용하여 필요에 따라 용융 규소의 공급원 수를 조정하여 부품 전체에 걸친 균일한 용융 규소 공급속도를 유지하고 반응침윤 공정의 공정 시간을 획기적으로 단축하는 방법을 시도하였다. 이 방법은 또한 아주 국부적인 선택적 반응침윤 공정에도 효과적으로 사용될 것으로 기대된다. Figure 67에 여러 가지 용융규소 공급법을 도식화 하여 나타내었다.

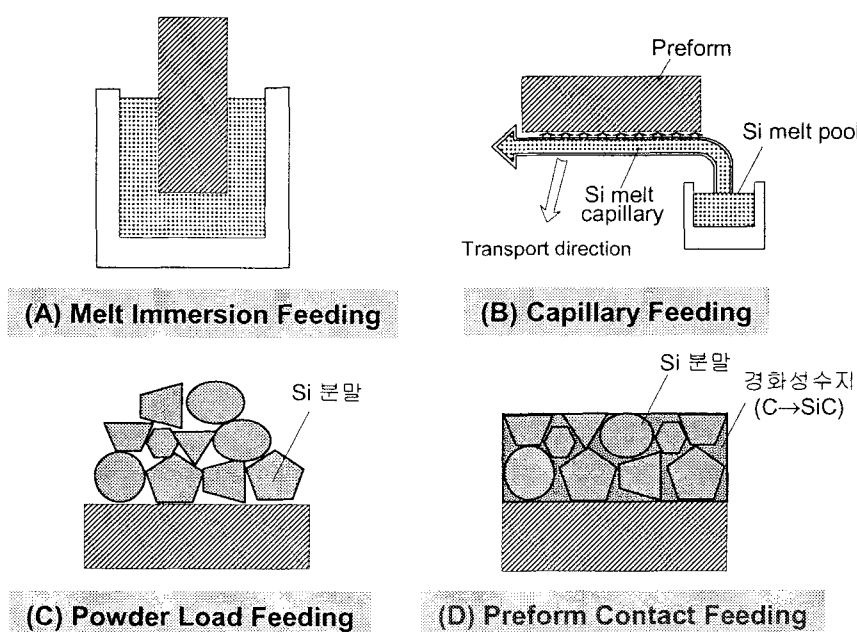


Fig. 67. Various types of silicon melts supply during reaction sintering of silicon carbides.

Figure 68에 본 연구에서 개발한 프리폼 접촉 공급법을 자세히 도시하였다. 이전의 연구자들에 의하여 제시된 방법과의 차이점은 실리콘이 용융되어 반응소결체 내부로 침투하는 동안 용융 실리콘의 응집 현상이 프리폼에 의해 제어되고 또한 그 침투의 구동력 또한 프리폼과 탄화체간의 기공구조를 조절함으로써 모세관력에 의

한 제어가 가능하다는 것이다. 한편 이러한 독특한 용융규소 공급방법은 앞절에서 원심성형체의 이중 성형구조와 매우 유사한 점이 있으나 프리폼 구조를 성형체와 별도로 제작하여 부착하는 방법을 택함으로써 공정의 자유도 및 그 형상의 자유도를 대폭 높였다는 점에서 더욱 발전적이라고 하겠다.

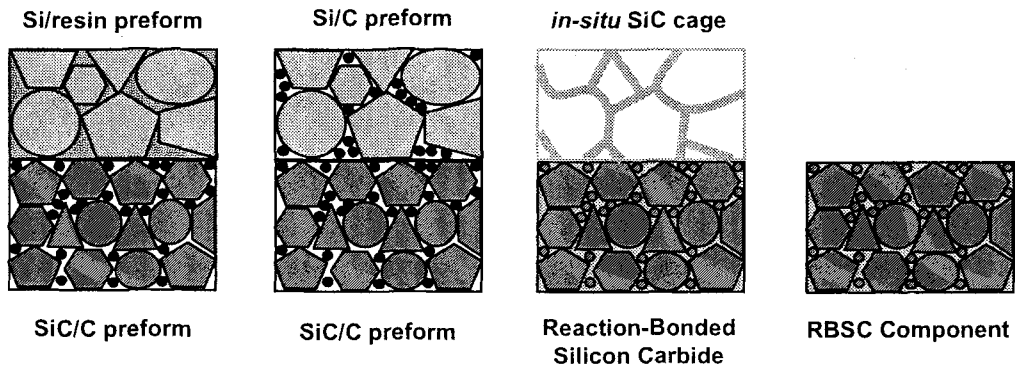


Fig. 68. Detailed procedures of preform contact feeding.

프리폼 접촉 공급법을 이용하여 만든 반응소결체의 모습을 Fig. 69에 나타내었다. 반응소결후에도 상부에 올려놓은 프리폼은 열처리전과 동일한 형상을 유지하는 것을 알 수 있으나 열처리후에는 그 강도가 매우 약하여 핀셋을 사용하여 약간의 응력으로 쉽게 제거할 수 있었다 이렇게 제거된 후의 반응소결체의 모습은 Fig. 69(b)에 보였다. 반응소결체 표면에 매우 소량의 잔류 실리콘 만이 존재하며 이 또한 매우 간단한 연마가공으로 제거할 수 있었다. 실제로 이전의 연구자들에 의해 행하여지던 용융체 장입 공급법을 이용하는 경우 반응소결후 시편 표면에 존재하는 많은 량의 실리콘 피상으로 인해 복잡한 가공이 필요했던 점을 상기할 때 이러한 프리폼 접촉 공급법은 매우 유용한 방법으로 평가할 수 있다. 열처리중 반응소결 또한 완결되어 시편 전체에 걸쳐 Fig. 64에 나타낸 미세조직을 가지고 있어 반응소결 중의 균일한 실리콘 용침도 달성된 것으로 판단된다.

반응소결 전후의 프리폼 미세조직 변화를 Fig. 70에 나타내었다. 프리폼은 실리콘과 페놀수지에 의해 구성된 경화조직에 해당하며 Fig. 70(a)에 보인바와 같이 실리콘입자가 고르게 분포하고 그 공극을 수지가 채우고 있는 미세조직이다. 이러한 실리콘-수지 복합체는 반응소결후 실리콘 입자가 용융되어 공극에 존재하던 수지의 탄화로 생성된 비정질 카본과 우선적으로 반응하여 탄화규소를 형성하게 되며 이러한 과정중 비정질 카본의 모세관을 따라 탄화체로 급속히 침투하게 되는 것으로 판

단된다. 즉 Fig. 70(b)에 나타낸 바와 같이 반응소결후에는 프리폼은 실리콘 입자가 존재하던 곳으로 여겨지는 기공과 수지가 존재하던 곳에 형성된 탄화규소의 망목구조가 남아있게 된다.

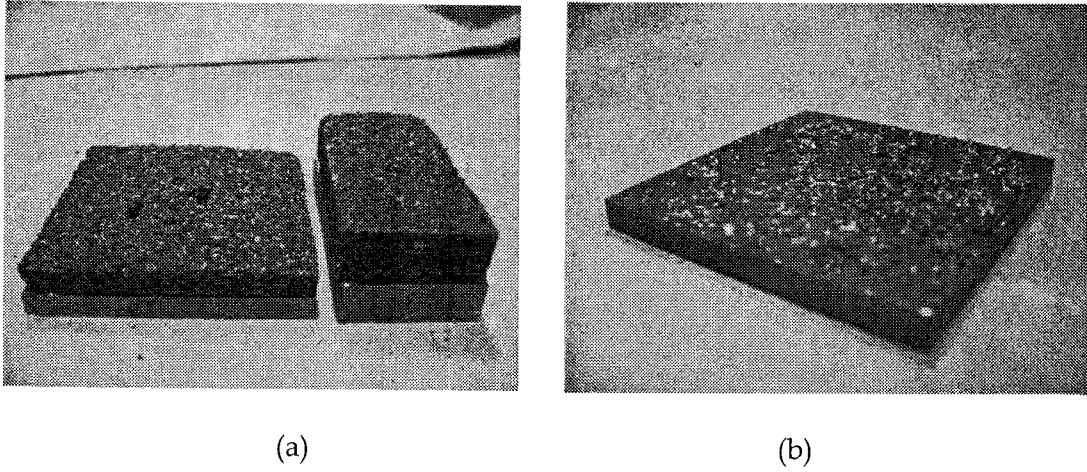


Fig. 69. Bird's eye view of (a) the samples sintered with freeform contact feeding, and (b) surface state right after freeform removal.

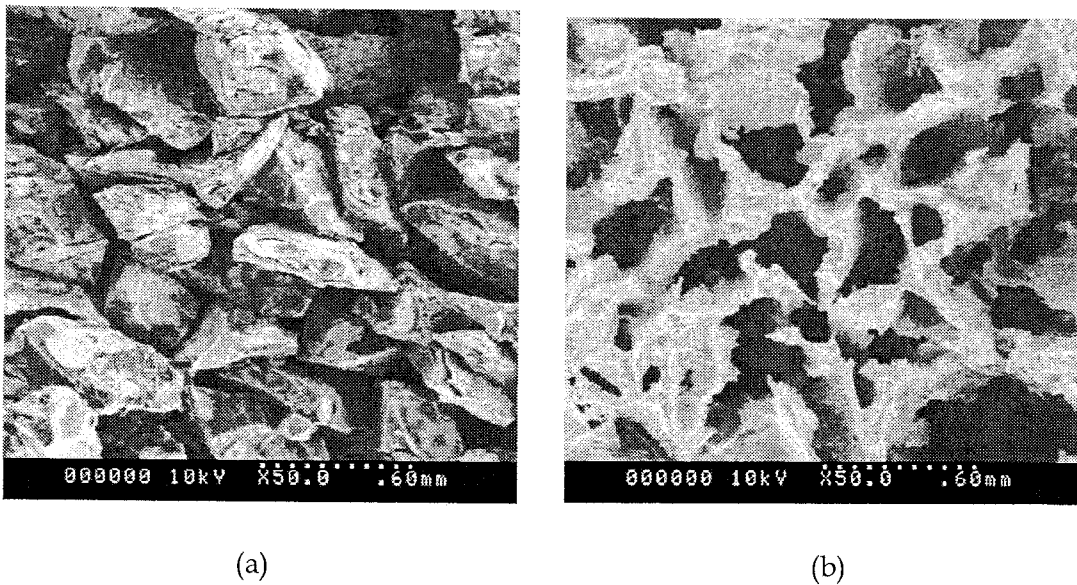


Fig. 70. Microstructures of the preform (a) before, and (b) after reaction sintering.

프리폼에서 실리콘의 표면을 덮고 프리폼의 강도를 유지하는 역할을 수행하는 수지는 반응소결 후에는 미세한 탄화규소 입자가 되는데 이를 Fig. 71에 나타내었다. 즉 용융된 실리콘은 우선적으로 주변의 수지층과 반응하여 미세한 탄화규소를 형성함을 확인하였다.

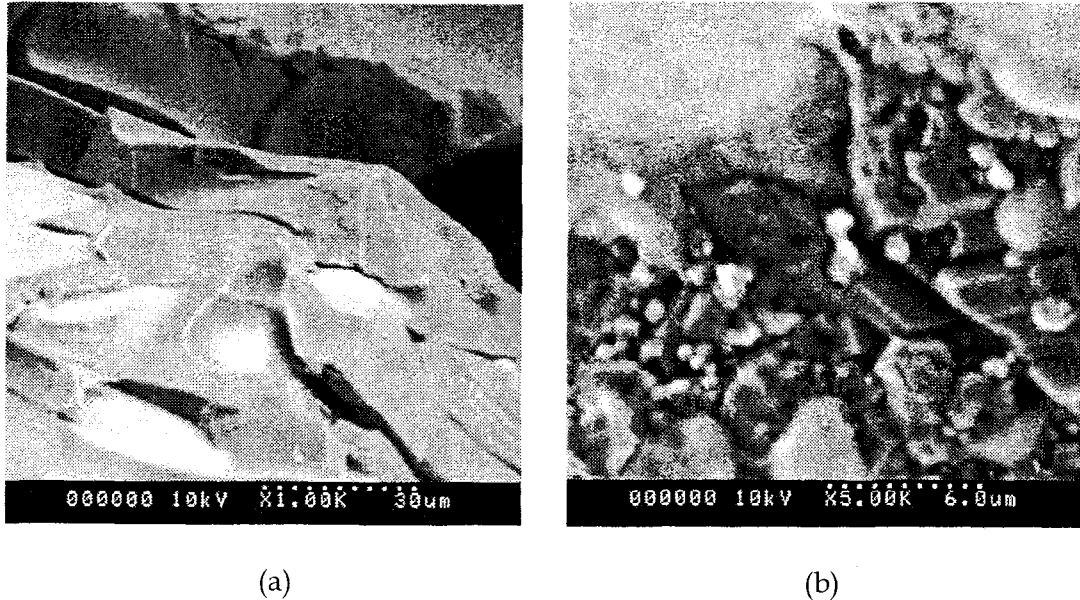


Fig. 71. Microstructures of the preform (a) before, and (b) after reaction sintering.

프리폼 접착공급법에서 프리폼에 존재하던 실리콘이 용융되며 탄화체로 이동할 수 있게 하는 구동력은 프리폼과 탄화체에 존재하는 기공의 크기에 의한 것이다. 즉 모세관력이 작은 프리폼에서 모세관력이 상대적으로 큰 탄화체로 이동하게 되는 것인데 이러한 차이는 반응소결 전의 탄화체와 반응소결 후의 프리폼 기공구조를 비교함으로써 설명이 가능하다. Fig. 72와 73에 각각의 기공구조를 측정하여 나타내었다. 반응소결 전의 탄화체의 평균기공크기가 1 μm 였던 것에 반해 반응소결후의 프리폼의 기공크기는 이보다 약 10 배정도 큰 10 μm 이상인 것을 쉽게 확인할 수 있다. 프리폼의 기공크기는 첨가한 실리콘 분말의 크기에 좌우되므로 앞의 Fig. 70(b)에 보인 2 mm 정도의 크기를 나타내어야하나 수은 침투법에 의한 기공크기 측정에서 조대한 크기의 기공들을 연결하는 망목구조에 의하여 연결기공의 크기가 측정된 반면 실제 기공의 크기는 잉크 보틀(ink bottle) 현상으로 측정이 되지 않았음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 연결 기공의 크기 또한 매우 큰 것을 알 수

있다. 이러한 구조는 골격체로 쓰인 실리콘은 용융 온도에 도달하는 순간 수지로부터 형성된 비정질 탄소 망구구조를 따라 탄화체로 이동하여 제거되므로 비정질 탄소 망목구조가 반응소결되는 동안 발생한 부피수축이 골격체에 의한 공간적 제한 없이 이루어지기 때문으로 판단된다. 즉 반응소결중의 미소영역 자유 팽창은 치밀화에 도움이 되지 못하는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 본 실험에서와 같은 모세관력을 제어하여 반응소결체를 제조하는데 매우 유용하게 사용될 수 있다. 만약 프리폼내에서 생성된 망목구조에 존재하는 기공구조가 매우 미세한 경우에는 앞서와 같은 프리폼에서 탄화체로의 원활한 실리콘의 유동을 기대할 수 없기 때문이다.

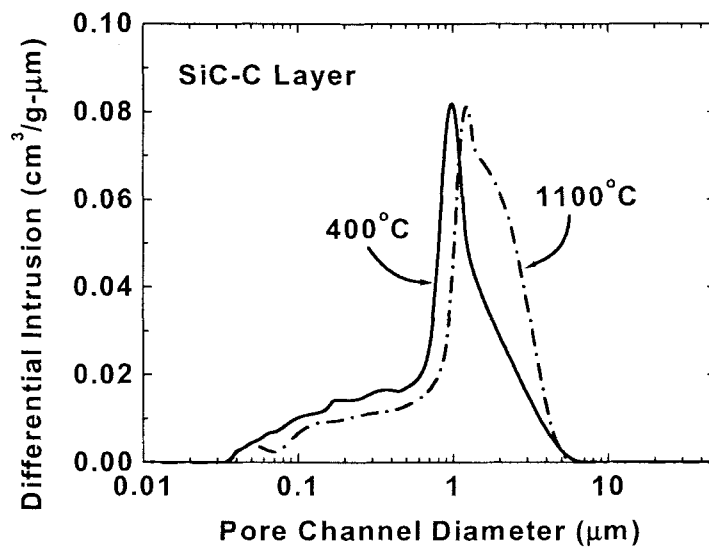


Fig. 72. Pore size distribution of the sample carbonized at various temperatures.

프리폼 접착 공급에 의하여 접합체의 반응소결을 행하였다. 성형체 상태에서 접합한 형상 및, 반응소결을 위해 프리폼을 적당한 크기로 가공하여 구조체 표면에 올려놓은 모양 및 반응소결후의 프리폼 제거전, 제거후의 모습, 그리고 완성된 반응소결체의 표면 구조 및 접합부의 구조를 Fig. 74에 정리하여 나타내었다. 웨이퍼 삽입을 고려하여 가공한 홈에는 반응소결이 완결되었음에도 불구하고 잉여의 실리콘이 거의 존재하지 않아 함몰되지 않고 매끈한 표면상태를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 탄화체 및 소결체 단계에서 접합한 구조체의 반응소결 단계도 Fig. 75

및 Fig. 76에 나타내었다.

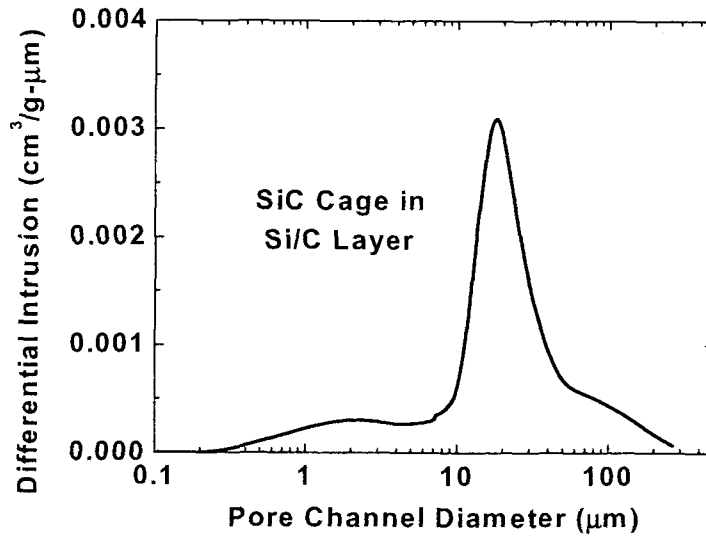
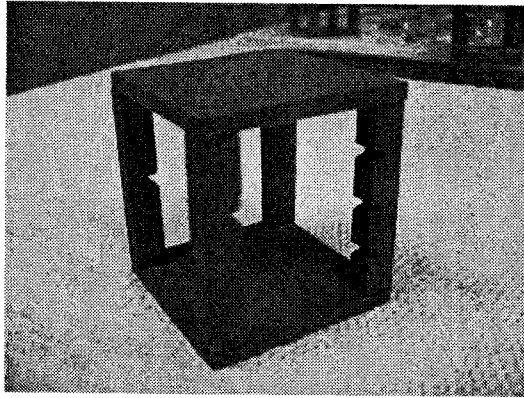


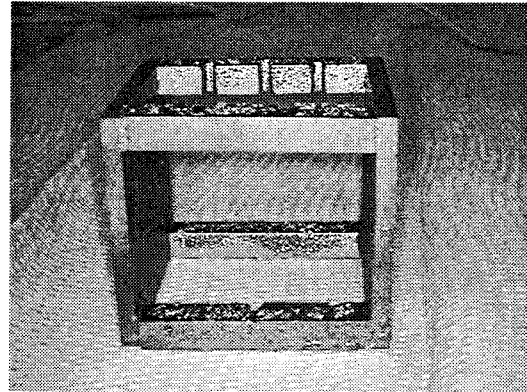
Fig. 73. Pore size distribution of the preform contact with carbonized sample after the reaction sintering process.

4. 결론

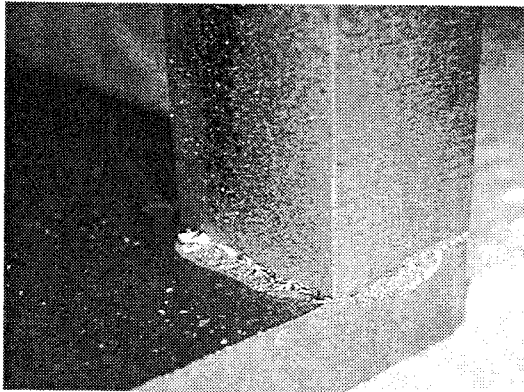
반응소결 탄화규소 웨이퍼 캐리어를 제작하기 위한 사전 단계로 복잡한 모양의 소형구조체를 이용 앞절에서 연구한 결과들을 종합적으로 이용함으로써 그 가능성을 점검하고 접합 및 반응소결 중 발생하는 문제점을 파악하여 이를 해결하려는 연구를 수행하였다. 복잡한 형상의 반응소결을 위해 접촉 공급식 프리폼을 사용하였으며 이러한 프리폼에 의한 실리콘을 공급이 복잡한 모양의 완전한 반응소결을 달성하는데 매우 유용함을 확인하였다. 따라서 5 x 5 x 5 cm³ 크기의 복잡형상 소형구조체를 성공적으로 제조하였으며 이러한 반응소결체를 구성하는데 필요한 성형체 단계에서의 접합, 탄화체 단계에서의 접합 및 소결체 단계에서의 접합 등 다양한 단계에서의 접합 가능성을 검토하였다. 접합공정은 적절한 페이스트의 선택 및 공정 치구를 통해 성공적으로 달성할 수 있었다.



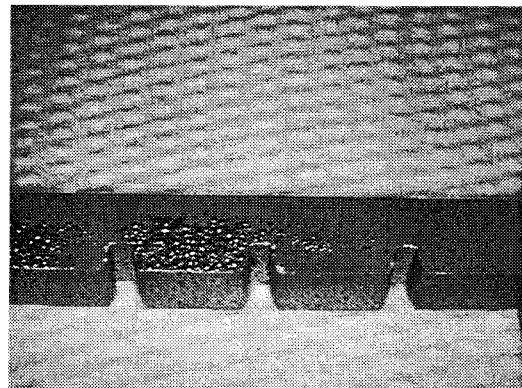
(a) green joining



(b) reaction sintering

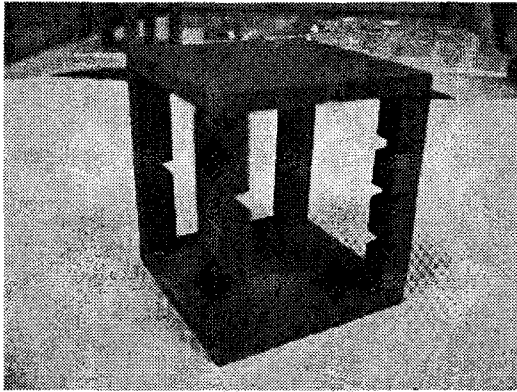


(c) joined part

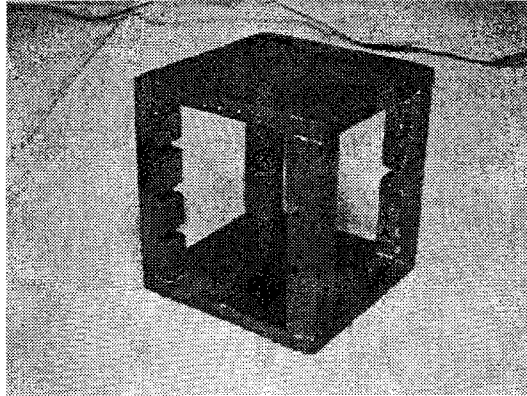


(d) wafer insert

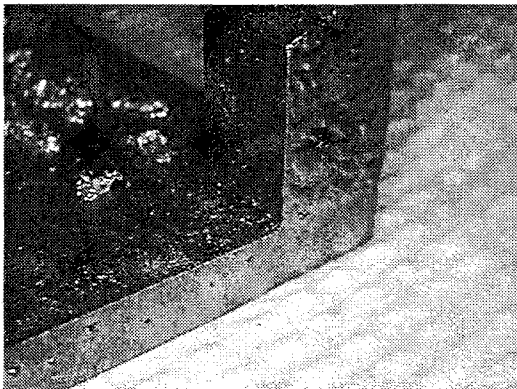
Fig. 74. Procedures and bird's eye view of the miniature prototype fabrication via green state joining.



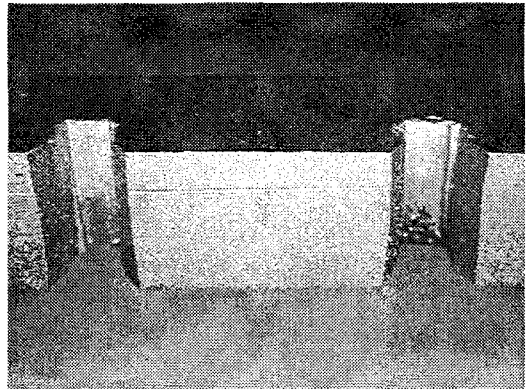
(a) carbonized state joining



(b) reaction sintering

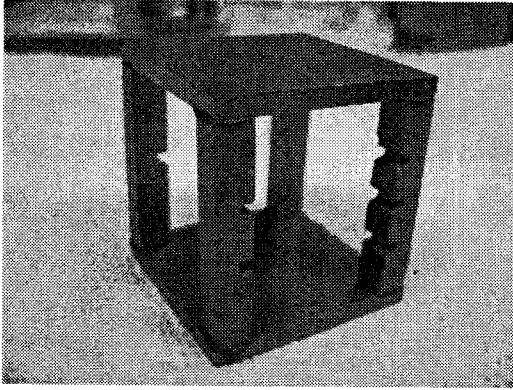


(c) joined part

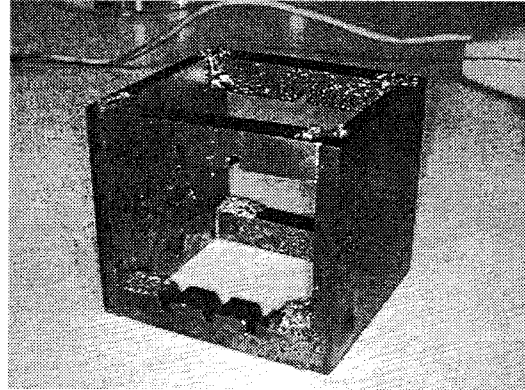


(d) wafer insert

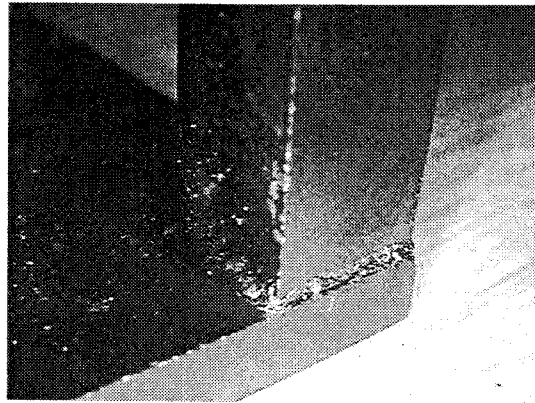
Fig. 75. Procedures and bird's eye view of the miniature prototype fabrication via carbonized state joining.



(a) carbonized state joining



(b) reaction sintering



(c) joined part

Fig. 76. Procedures and bird's eye view of the miniature prototype fabrication via sintered body joining.

제 8 절 시작품 제작: (II) 1차 웨이퍼 캐리어 제작

1. 가공 성형에 의한 4"급 웨이퍼 캐리어 제작

모든 부품의 모양을 가공단계를 거치지 않고 성형한 후 조립하는 이른바 무가공 성형단계 전에 복잡한 모양의 대형 성형체를 제조하였을 때 성형에서 반응소결에 이르는 전 공정의 문제점을 파악하기 위하여 성형체를 가공단계를 거쳐 대형으로 제조하였다. 본 연구에서 목적으로 하는 4인치 웨이퍼를 수용할 수 있는 캐리어의 크기는 직경이 12 cm 이고 높이가 15 cm인 원기둥 모양이며 모든 부품이 각지지 않은 구형으로 처리되어 있다. 실제로는 모든 면을 곡면으로 처리할 필요는 없으나 향후 예상되는 설계상의 극한점에서 실험을 수행하여 모든 설계 요구에 대응할 수 있도록 하는 것이 시제품 제조의 가장 좋은 전형이라고 판단하였다.

2. 결과 및 고찰

완전한 구형의 원기둥 모양의 성형체에서 프리폼 접촉 공급법에 의하여 반응소결을 하는 경우 프리폼에서 성형체로 용융된 실리콘이 이동할 수 있는 경로는 이론상 면이 아닌 선이 된다. 이러한 공급 경로의 한계는 때로는 완전하지 못한 반응소결의 원인이 될 수 있으며 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 프리폼의 변형이 용이하여야 할 필요가 있다. 본 연구에서 사용한 프리폼의 경우 실리콘과 수지로 이루어진 성형체이므로 수지의 열경화 특성을 제어함으로써 이러한 문제를 근본적으로 해결할 수 있을 것으로 판단하였다. Figure 77에 나타낸 바와 같이 성형온도보다 높은 온도에서 재 열처리 함으로써 프리폼을 쉽게 변형시킬 수 있었다. 즉 프리폼과 탄화체 간의 접촉 면적 또한 자유롭게 제어할 수 있음을 의미하는데 이러한 특징은 열경화성 수지가 경화된 온도보다 높은 온도에서는 추가의 경화반응이 일어나기 때문으로 판단된다. 그러나 이러한 두가지 다른 모양의 프리폼을 접촉하여 반응소결한 결과 두 시편 모두에서 반응소결이 완결된 것을 확인하였다. 프리폼과 탄화체간 접촉 면적이 극히 제한되어 있는 경우에도 반응소결이 완결된 점은 매우 획기적인 현상으로 판단되며 프리폼의 미세조직에 의해 반응소결의 속도가 적절히 제어되고 있음을 확인시켜 주는 결과이다.

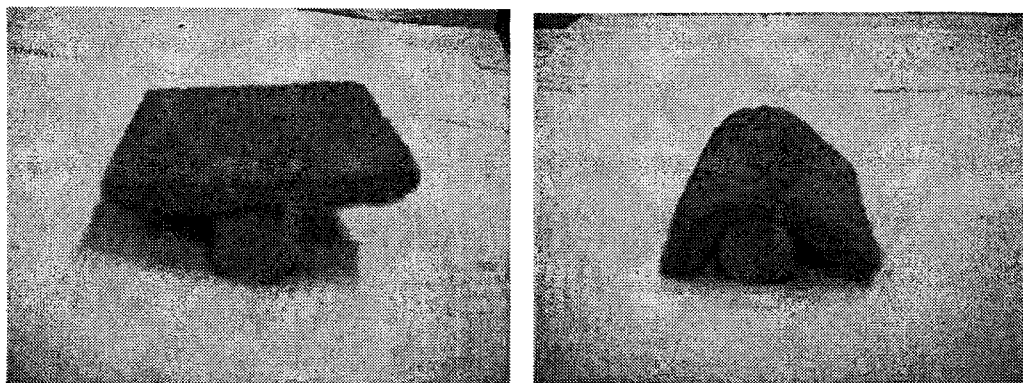
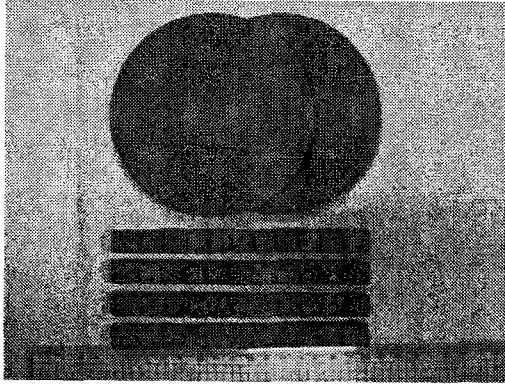


Fig. 77. Two kinds of preform contact with green body

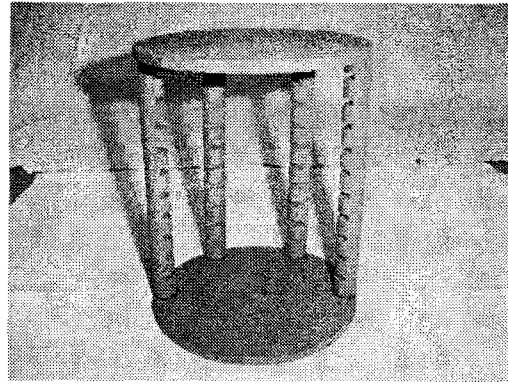
본 실험에서는 프리폼을 탄화체의 모양에 적합하도록 변형시키는 공정을 생략하고 선형 접촉만을 유지하며 반응소결함으로써 4인치 웨이퍼를 수용할 수 있는 캐리어를 제작하였다. 이때 성형체에 웨이퍼 캐리어가 삽입될 수 있도록 하는 간극은 가공하여 제조하였는데 총 10장의 웨이퍼를 수용하는 구조로 제작하였다. Figure 78에 각 공정 단계별 캐리어의 모습을 나타내었다. 앞선 실험에서와 같이 최종반응소결체에 부착되어 있는 프리폼은 쉽게 제거 되었으며 소량의 잉여 실리콘이 캐리어 표면에 잔류하는 것을 확인하였다. 전 공정에 걸쳐 부피 수축이나 변형은 무시할 만 하였으며 최종 웨이퍼 캐리어의 크기는 직경 12cm, 높이 15 cm였다. 최종 완성된 4인치 급 웨이퍼 캐리어 시작품에 웨이퍼를 장착한 모습을 Fig. 79에 나타내었다.

3. 결론

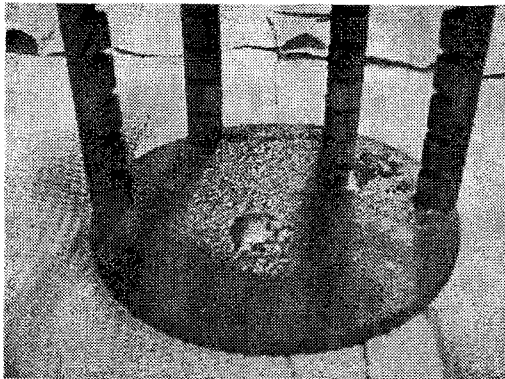
4 인치 급 웨이퍼 캐리어를 일부 가공공정을 이용하여 제작하였다. 곡면이 다수 존재함에도 불구하고 프리폼에 의한 반응소결 공정은 완결되어 반응소결 탄화규소 재질의 웨이퍼 캐리어 시작품을 제작하였다.



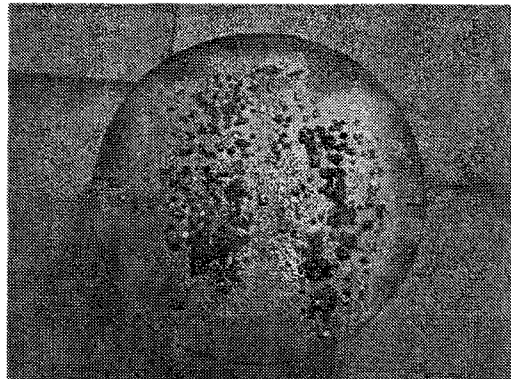
(a) carrier assembly



(b) green joining



(c) reaction sintered: bottom



(d) reaction sintered: top

Fig. 78. Procedures of the near-net shaped wafer carrier prototype fabrication.

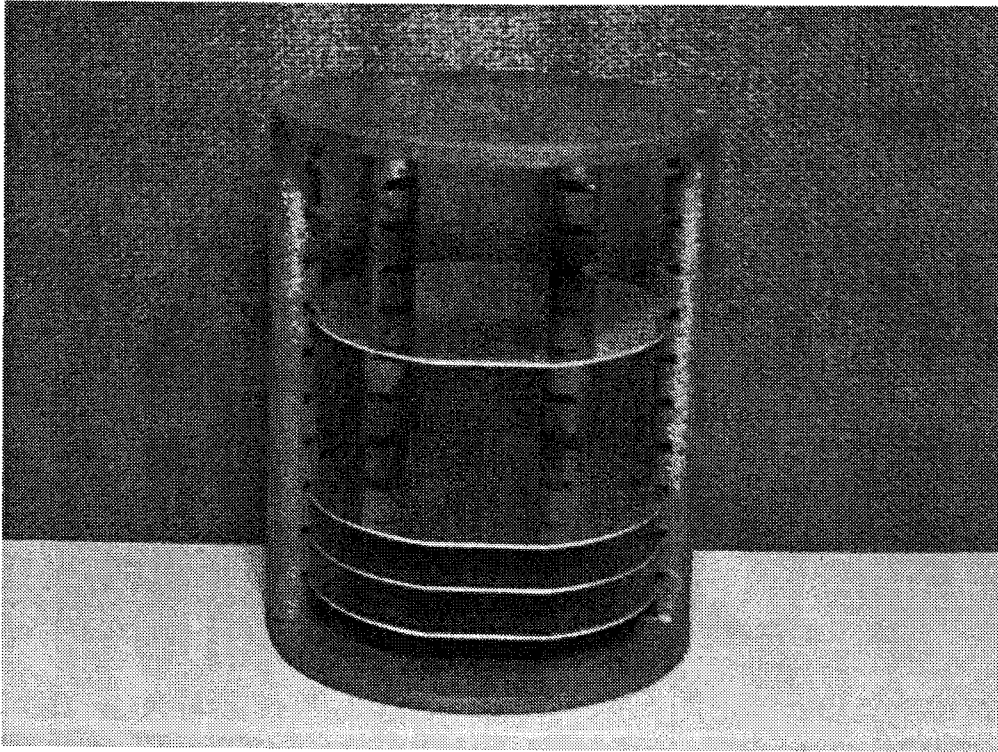
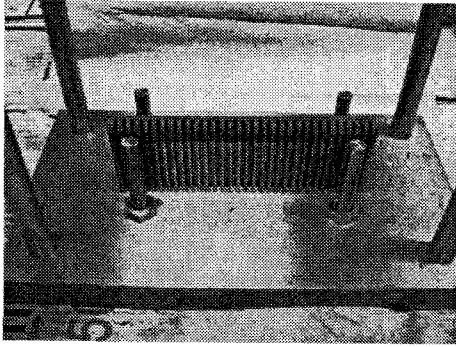


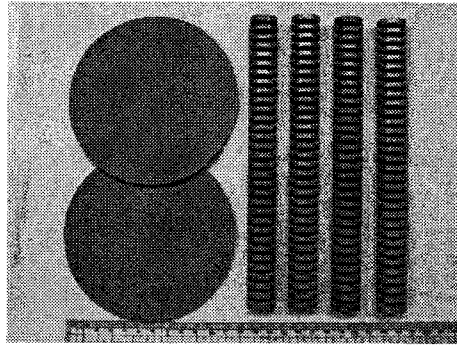
Fig. 79. Near-net shaped wafer carrier prototype.

제 9 절. 시제품 제작: (III) 2차 웨이퍼 캐리어 제작

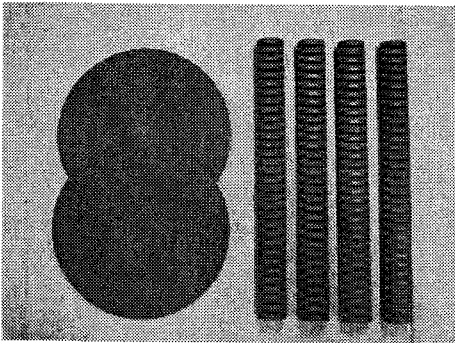
최종적으로 앞 절에서 논의한 핵심기술들과 2차례의 복잡형상 시제품을 제작한 경험을 바탕으로 무가공을 실현하기 위한 몰드를 제작하고 제작한 몰드를 이용 밑판, 윗판, 그리고 원기둥모양의 지지체를 성형하였다. 이때 웨이퍼 캐리어를 삽입하기 위한 홈도 몰드를 설계할 때 고려하여 성형 후 가공없이 홈이 생성되도록 하였다. 몰드 주요부의 모습과 성형, 탄화, 접합, 및 반응 소결 각 단계의 캐리어의 모습을 아래 Fig. 80에 수록하였다. 앞서 논의한 바와 같이 공정상 발생할 수 있는 어려움은 모두 제어된 것으로 확인되었으므로 최종 시제품 제조시 발생한 새로운 문제점은 없었다.



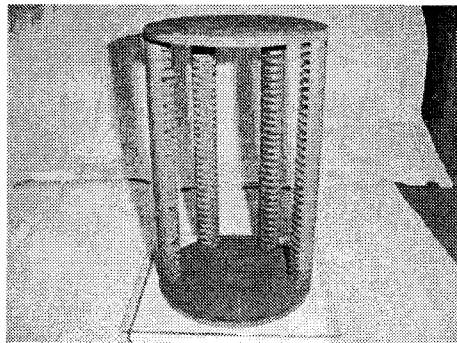
(a) shaping mold



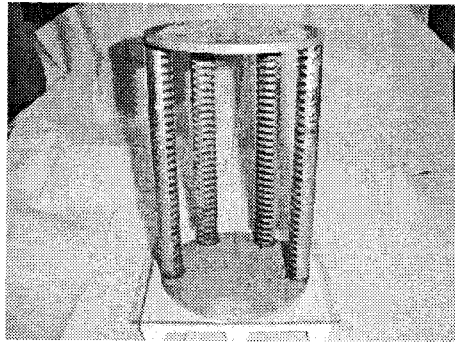
(b) part assembly



(c) carbonized part



(d) joining



(f) reaction sintering

Fig. 80. Procedures of the machineless near-net shaped wafer carrier prototype fabrication .

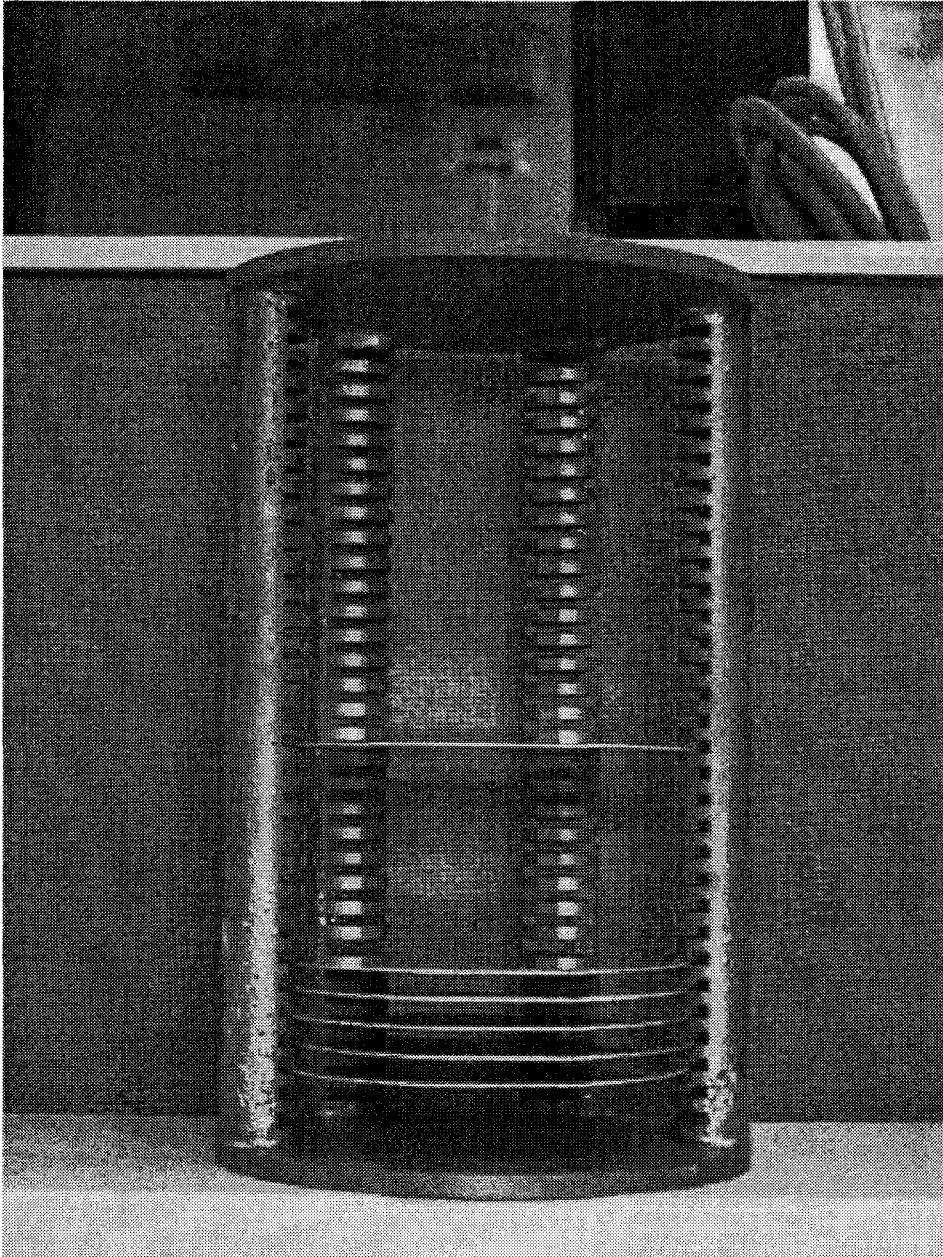


Fig. 81. Machineless near-net shaped wafer carrier prototype.

제 10 절. 종합 결론

열경화 몰딩공정과 반응소결공정을 결합하여 대형 복잡형상 세라믹 부품의 경제적 실형상 제조기술 개발의 실현을 목표로 연구하였다. 1단계 2년 간의 연구기간 동안 실형상 성형기술, 반응소결 접합기술, 반응소결 기술 등에 대한 기반 핵심 기술을 확보하고 이를 종합적으로 결합하여 4 인치 급 반도체 웨이퍼 열처리용 캐리어 시제품을 제조하였다.

실형상 성형기술은 성형, 탈지, 탄화 공정 전반에 걸쳐 수축을 최소화 하여 이른바 무수축 성형기술을 확보하는데 연구의 주안점을 두었다. 특히 실제 산업화 공정으로서의 적용을 위해 각 단계별 충분한 강도를 유지하도록 하여 공정중 취급 용이성을 최대한 확보할 수 있도록 하였다. 이러한 요구를 만족시키기 위하여 열경화 몰딩을 세라믹 분말 성형공정에 응용하여 이른바 분말 열경화 몰딩 기법을 사용하였다. 열경화 몰딩에서 비교적 성형성이 우수한 분말 트랜스퍼 몰딩과 이를 이용한 원심성형을 시도하였다. 탄화규소 분말 및 결합제 함량 및 충전구조를 최적화하여 유동성이 우수하고 편석이 억제된 현탁계를 확보하였으며 원심성형의 경우 2중성형구조를 고안하여 입체적인 실리콘 공급구조에 의한 반응소결 중 거시적 균일성을 확보하였다. 한편 충전밀도의 향상을 위해 가압 성형 방식인 분말 컴프레션 몰딩도 시도하였다.

다성분계 분말에 의한 충전구조 극대화를 위하여 성분간 분리현상이 극소화될 수 있는 과립성형기술이 요구되어 새로운 개념의 과립 제조기술을 확보하였다. 이른바 액상응결공정에 의한 등적변환공정을 고안하여 과립을 제조함으로써 본 계와 같이 조립, 중립, 미립, 초미립 등 밀리미터에서 나노미터에 이르는 동종 혹은 이종 분말 혼합체에 대한 균일 성형이 가능하도록 하였다. 액상응결 과립을 이용하여 과립 컴프레션 몰딩과 과립 트랜스퍼 몰딩을 수행하였으며 성형체의 광범위 균일 미세조직 및 무편석 기술을 달성할 수 있었다.

반응소결 접합기술의 경우 성형체, 탄화체, 소결체 등 세라믹 분말공정의 모든 단계에서 조립 가능한 접합기술을 개발하였으며 동종 결합에 의한 특유의 강력한 접합구조를 지녀 접합강도가 매우 우수하였다. 복잡형상의 성형체에 대한 반응소결을 완료하기 위해서는 이러한 복잡형상에 대응할 수 있는 실리콘의 원활한 공급체계의 확보가 필요하였다. 이에 프리폼 접촉 공급 방법을 고안하여 반응소결에 사용하였으며 이를 통해 반응소결체의 형상제한에 대한 완전한 자유도를 확보할 수 있

었다.

최종적으로 이러한 상기 기술적 혁신을 종합하여 3가지 단계별 시제품을 제작하였으며 초기 소형 복잡형상: 개념 검증, 일부가공 대형 복잡형상: 규모 검증, 무가공 대형 복잡형상: 최종 시제품 등의 순서였다. 제조된 시제품은 완전한 반응소결 탄화규소로 이루어진 4 인치급 반도체 열처리용 웨이퍼 캐리어이며 앞에서 기술한 혁신적인 기술의 도입으로 인해 경제성 및 양산성이 우수하고 물성은 보고된 기존의 퀴츠 계열은 물론 탄화규소로 코팅된 탄소계열의 제품을 상회하였다.

또한 본 연구과제에서 개발된 액상응결에 의한 과립 제조 및 이를 이용한 성형기술, 프리폼 접착공급법 등은 반응소결 탄화규소 제조 이외에도 나노상 세라믹스의 성형, 고체산화물 연료전지 분야에도 응용되어 괄목할 만한 성과를 보였다. 향후 단계로 진행될 반응소결 알루미늄의 제조에서도 핵심기술 창출에 기여할 수 있는 기반기술로서 매우 중요한 기술임이 확실하며 이러한 기술이 독창적으로 개발되어 세라믹 부품 생산에 직접 적용 가능하다는 점에서 그 파급효과는 상당히 크다고 판단된다.

여 백

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절. 연구개발목표의 달성도

번호	세부개발 목 표	달성내용	달성 도(%)
1	열경화 몰딩 공정 개발	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 고상함량에 따른 유동도를 조사하여 성형성이 우수한 최대 고상함량값을 확보 ◦ 열경화성 수지와 열가소성 수지의 혼합비 제어에 의하여 결함없는 탈지공정 개발 ◦ 다단계 경화를 통해 성형체의 탈지시 효과적인 분해물의 이동경로를 제공함으로써 균일한 미세구조를 갖는 탈지체 제조 ◦ 다성분계 분말 및 수지의 과립화를 통해 분말크기에 의한 입자분리를 최소화 ◦ 수계+비수계 혼합 용매를 이용하여 입자와 수지 분리를 최소화 	100
2	반응 소결 공정 개발	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 다성분계 분말을 사용하여 70%이상의 SiC 충전밀도 달성 ◦ 균일혼합에의한 충전밀도 증가 및 실리콘의 균일용침 달성 (기공율 <1%) ◦ 반응소결체의 물성향상(소결수축율~0%달성) 	100
3	열경화 접합 공정 개발	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 초미세 분말을 이용 반응소결 접합공정 개발 ◦ 기공크기 분포차에 의한 모세관력 제어로 실리콘의 유동이 억제된 dense/porous 이중 탄화규소 접합공정 개발 ◦ 소결체/소결체 접합공정 개발 ◦ 탄화체/탄화체 접합공정 개발 ◦ 성형체/성형체 접합공정 개발 	100
4	소형 보트 prototype 의 실험상 제조	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 실리콘 케이지 구조를 이용한 선택적 용침기술 개발 ◦ 추가 탄소첨가에 의한 잔류 탄소량 증가 ◦ 액상응결과립에 의한 복잡형상 성형기술개발 ◦ 복잡형상 대형기물 반응소결기술 개발 	100

제 2 절. 대표적 성공사례

◎ 신 개념 세라믹 과립제조기술 개발

과립의 충전밀도를 임의로 제어할 수 있는 새로운 개념의 과립제조기술을 개발하였다. 고분자를 함유한 세라믹 슬러리를 용해도가 제어된 용매에 적하시켜 경화시키는 방법으로서 과립제조시 세라믹 슬러리의 충전밀도를 과립의 충전밀도와 동일하게 유지시키는 것이 기술의 핵심이다. 거의 모든 세라믹 분말성형에 응용할 수 있어 기술 파급효과가 대단히 큰 것으로 평가할 수 있다.

◎ 편석 없는 원심성형기술 개발

반응관과 같은 원형의 기물을 제조하는 경우 작은 입자나 결합제가 원형기물의 중심방향으로 분리되는 이른바 '편석' 현상이 없는 새로운 성형법이 개발되었다. 이는 액상응결에 의한 과립과 혼합용매를 사용하여 용매내 결합제의 용해도를 제어함으로써 과립내 성분의 이탈 및 분리 현상이 없는 신공법으로서 대형 기물의 제조에 획기적인 방법으로 기대된다.

◎ 탄화규소의 무가공 반응소결 공정 개발

실리콘 케이지 구조를 이용한 선택적 용침 기술을 사용하여 반응소결 후 잔류실리콘이 소결체 표면에 남지 않는 획기적인 기술을 개발하였다. 기존에는 실리콘을 외부에서 접촉하여 반응시키기 때문에 소결 후 과량의 실리콘이 소결체 표면에 잔류하여 추가 가공이 필요하였다. 특히 이번에 개발된 방법은 용침시 표면 적심을 제어할 수 있어 기존에는 어려웠던 두꺼운 소결체 제조에도 완벽한 반응 소결체를 얻어낼 수 있는 장점이 있다.

◎ 국내최초 4"급 반도체용 탄화규소 웨어퍼 캐리어 개발

국내최초로 탄화규소 재질의 웨어퍼 캐리어가 개발되었다. 기존의 퀴츠 재질에 비하여 사용수명이 길고 열처리 중 웨어퍼의 오염이 적을 뿐만 아니라 높은 열처리 온도에서도 사용할 수 있어 그 활용이 기대된다. 개발된 제품은 4"급 시제품으로써 12"급에도 바로 적용 가능한 반응소결법에 의해 제조된 것이다. 특히 이미 개발된 탄화규소 반도체 반응관에 필수적으로 채용될 것으로 기대되어 반도체 열처리 치구의 고성능화 수요에 적절하게 대응할 수 있는 기술개발로 판단된다.

제 3 절. 기타 계획하지 않은 연구성과

◎ 나노 세라믹 분말의 고충전 성형기술 개발

본 연구실에는 나노 분말 성형시 일축 가압성형으로도 (정수압 성형이나 고온 가압 성형이 필요 없는) 높은 충전밀도를 얻을 수 있는 기술을 개발하였다. 이는 충전밀도가 낮은 액상응결 과립을 이용하여 높은 압축비로 성형하는 방법이다. 기계적 물성을 평가할 수 있는 크기 뿐만 아니라 대형의 나노 입자 소결체의 제조에 획기적인 방법으로 평가된다.

◎ 세라믹 저압성형기술 개발

충전밀도가 낮은 액상응결과립을 이용하여 세라믹의 저압성형기술을 개발하였다. 기존의 대형 기물 제조시 높은 성형압이 필요해 고가의 고압프레스를 사용해야하는 단점을 극복하여 저가의 저압 프레스를 사용하면서도 높은 밀도를 얻을 수 있다. 이는 세라믹 성형의 제조단가를 획기적으로 저감시킬 수 있는 기술로 평가할 만하다. 특히 휘스커나 화이버 복합체 제조시 저압에서도 충전밀도를 증가시킬 수 있는 기술로서 섬유강화 세라믹제조에서도 그 응용이 기대된다.

제 4 절. 연구개발성과 (특허 및 논문)

1단계 연구개발기간을 통해 학술논문의 경우 국내 8편과 국외 12편을 기고 및 출간하였으며 동 기간 학술발표는 국내 18회와 국외 7회가 이루어졌다. 본 연구가 양산을 기반으로한 시제품 생산 성격임을 감안하면 특허출원이 가장 핵심이 되는 연구성과라고 평가할 수 있다. 본 연구에서는 4개의 핵심특허가 출원되었으며 그 중 1건은 미국 일본 독일에 그리고 1건은 미국에 동시 출원하였다.

아래 특허 출원 현황을 표로 나타내었다.

국명	특허제목	출원자	출원번호	출원년,월
한국 미국	다중입도 분포분말의 균일 원심성형체 제조 방법	이해원, 송휴섭 이종호, 김주선 신현익	01-47604	2001-08-08 미국(출원중)
한국	다중입도 분포분말로 부터 반응소결 탄화규소 제조용 균일 프리폼의 제조 방법	이해원, 송휴섭 이종호, 김주선 신현익	01-47605	2001-08-08
한국	액상응결법에 의한 분말 과립제조 및 성형방법	이해원, 김주선 이종호, 송휴섭 유장용, 이동석 허장원, 신현익	02-13003	2002-3-11 미국(출원중) 일본(출원중) 독일(출원중)
한국 미국	반응소결 탄화규소 부품제조공정의 용 융규소 균일 공급방법	이해원, 김주선 이종호, 송휴섭 신현익	02-23774	2002-4-30 미국(출원중)

제 5 절. 대외 기여도

- 홈페이지 운영 및 활용 현황

본 연구실은 1단계 연구시작과 함께 홈페이지(<http://particle.kist.re.kr>)를 개설하여 현재까지 운영하고 있다. 본 홈페이지는 분말성형에 관한 가장 기초적인 자료에서부터 실제 상황에서 성형이 최종 물성에 미치는 영향 및 실험상 소결에 관한 학술적인 자료까지 폭넓게 여러 정보들을 제공하고 있다. 또한 본 연구실에서 다루고 있는 연구분야에 대한 다양한 정보 및 연구실적을 상세히 소개하고 있을 뿐만 아니라 나노세라믹의 성형에 관한 최근의 관심에 대한 성실한 답변을 수록하고 있다. 세부적으로 각 연구 참여인원의 전공분야에 관한 소개를 함으로써 게시판을 통한 일반인 및 재료관련 전공자를 상대로 한 특화된 수요자 중심의 연구정보를 제공하고 있다.

산·학·연 협력거점 활동현황

◎ 첨단기술정보의 제공, 연구기기 공동활용

▶ 첨단기술정보의 제공

총리실 산하 기초기술연구회 주관의 재료/소자부분과 환경분야(연료전지)의 테크놀로지 로드맵 수립에 참여하여 세라믹스의 분말성형과 관련된 국내외 기술정보를 제공하였음.

▶ 연구장비 공동활용 (신규 도입장비 위주로 기술함)

- 나노분쇄기 (Super Apex Mill, Kodobuki): 100nm 이하 초미분쇄가 가능한 고성능 분쇄기로 나노분말 제조 및 분산안정화에 필수적인 장비임

(공동활용 횟수 : 평균 5회/월 × 15개월 = 75 회)

- FTIR (IR300, Mattson): 분말의 표면결합상태를 분석하는 필수장비임.

(공동활용 횟수 : 평균 20회/월 × 5개월 = 100여 회)

- TG/DTA/DSC (STA409, Netzsch): 탈지, 탄화 기구 분석용 필수장비임.

(공동활용 횟수 : 평균 10회/월 × 3개월 = 30여 회)

그 외 기존에 보유한 다수의 분말특성 및 성형체 특성 분석 관련 장비의 외부활용 의뢰에 적극적으로 대응하여 활용토록 하였음.

◎ 국내외 연구기관과의 협력정도

▶ 국외기관과의 연구협력

오사카대 교수이고 일본 산업기술개발연구소 소장인 Niihara 교수 (일본): 반응소결 탄화규소의 경제적인 제조방법에 대한 기술 설명 및 향후 연구 협력을 하기로 함. (나노복합재료와 분말성형공정기술의 결합시도 예정)

▶ 국내 교육기관과의 인재양성 협력

1단계 연구와 2단계 연구 수요에 원활히 대응하기 위해 학연프로그램을 적극적으로 활용하여 연구원을 재교육하고 있음.

- 한양대학교 - 유장용(석사과정)
- 연세대학교 - 임건자(박사과정), 허장원, 김태완, 서영만(석사과정)
- 고려대학교 - 김태은(석사과정)

▶ 국내 연구기관과의 연구협력

- 표준과학연구원: 세라믹스 역학특성 평가기술 국가지정연구실 (조성재)에 정례적인 물성측정 의뢰 및 시편제공
- 한국과학기술원: 재료계면제어기술 국가지정연구실 (강석중)과 탄화규소의 미세조직 발달에 관한 공동연구 및 저술활동 (공동연구에 의한 논문 5편, 학술발표 5건)
- 서울대학교: 자동차 APU용 고체산화물 연료전지 스택 개발연구 (수탁연구)
- 명지대학교: 이재춘 교수를 전문가로 초청하여 연구협력

◎ Workshop, Seminar를 통한 기술협의, 기술교류 등 실질적인 자문활동
전문가를 초청 세미나를 개최하고 국내외 여러 symposium, workshop에 참가하여 여러 연구자들과 분말 성형기술 교류 및 협력을 위한 협의를 하였음.

▶ 초청 세미나 개최

- "Failure of Ceramic Coatings on Soft Substrates," Dr. B. R. Lawn (NIST, USA) 2000/12/7, KIST, 서울
- "Synthesis, Characterization, and Applications of New Nanoporous and Nanoparticulate Materials," 현택환 교수 (서울대학교) 2001/5/11, KIST, 서울.
- "Shifting Trend of World R&D under Global Threat: A typical Example of Hi-D Next Generation Printed Substrates," Dr. K. Kugimiya (일본 Matsushita 전기 중앙연구소) 2001/11/30, KIST, 서울.
- "Mechanics of Solids and Structures," Dr. 김경석 (Brown University) 2002/1/10, KIST, 서울.
- "TEM을 이용한 나노구조의 분석," 이병택 교수 (공주대학교) 2002/2/27, KIST, 서울

▶ Symposium 참석

- The 1st Asian Meeting on Electroceramics, Oct. 26-27, Kawasaki, Japan 2000

- 2001 Int'l Nano Ceramics/Crystal Forum and Int'l Symposium on Intermaterials, May 27-30, 2001 Seoul, Korea

▶ Workshop 참석

국가지정연구실 및 창의연구단 연합 workshop에 적극적으로 참여하였음.

- 세라믹스 프로세스, 미세구조, 평가 Workshop 2001/6/29 표준과학연구원
- 나노구조재료-기술현황 및 응용 연합 Workshop 2001/10/18 한양대.
- 그외 2건의 국제워크샵에 초청되어 강연한 바 있음.

여 백

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절. 2 단계 연구의 필요성

구조 세라믹스 분야에서 소재의 물성 향상과 다양한 기능성을 부여한 시너지 재료 및 나노 복합재료의 개발이 지속적으로 이루어지고 있지만, 이들 재료의 상용화는 여전히 실형상 성형 공정의 재현성 부족에 기인한다. 국내의 기반산업인 반도체 산업이 서서히 12인치 웨이퍼 시대로 전환되면서 대구경 웨이퍼 공정용 반도체 공정치구의 수요 증가와 함께 치구의 설계는 물론 소재 변화까지도 불가피한 실정이다. 웨이퍼의 구경이 증가하면서 실형상 제조기술에 의하여 대형 반도체 공정치구의 제조가 가능해지면, 가격 경쟁력은 더욱 증가할 수 밖에 없다. 결론적으로 국내외 관련분야의 환경변화가 본 연구개발과제의 시급성을 더해주고 있을 뿐이다.

반도체 공정 치구 시장에서 가장 많은 수요를 가지고 있는 구조 세라믹스 재료는 탄화규소와 알루미늄이다. 이미 1단계에서 개발된 웨이퍼 캐리어와 같은 대형 복잡형상의 반응소결 탄화규소가 열경화 몰딩과 반응소결에 의하여 무수축 제조공정이 실현된 것과 마찬가지로 알루미늄의 경우에도 동일한 공정 전략에 의하여 무수축 제조공정이 실현될 경우 반도체 공정 치구는 물론 기계·수송·환경·에너지 전 분야에 다양하게 활용되고 있는 알루미늄의 시장 잠재력은 더욱 클 것으로 예상된다.

1단계에서 주력한 분말 또는 과립 트랜스퍼 몰딩은 습식공정이지만 2단계에서 개발하고자 하는 분말 컴프레션 몰딩은 건식공정이다. 또한, 1단계에서 제조한 반응소결 탄화규소는 규소와 탄소간의 고상-액상 반응공정을 이용하는 반면, 2단계에서 개발하고자 하는 반응소결 알루미늄은 알루미늄과 공기중 산소의 고상-기상 및 액상-기상 반응공정을 이용한다. 알루미늄의 산화과정에서 약 28%의 부피 증가가 일어나며, 이를 활용하여 대형 복잡형상의 알루미늄 부품의 저수축 또는 무수축 소결공정을 설계하는 것이 가능하다.

따라서, 본 연구에서 필요한 요소기술은 크게 두 가지로 분류할 수 있는데, 하나는 성형 및 탈지공정에서의 수축을 억제하고 핸들링 강도를 유지할 수 있는 건식 열경화 몰딩 기술인 컴프레션 몰딩기술의 개발이고, 다른 하나는 소결공정에서의 수축을 억제할 수 있는 반응소결 알루미늄 기술이다. 1 단계 연구의 과립 트랜스퍼 몰딩기술 개발 과정에서 이미 열경화성 수지의 특성을 이용한 액상응결(liquid condensation)법에 의하여 과립제조기술을 개발한 바 있다. 액상응결법은 열분무법

과 달리 등적 공정(constant volume process)이기 때문에 과립 형성과정에서 액적의 부피 수축이 거의 없는 특징을 가지고 있다. 또한, 용매 치환을 바탕으로 하는 액상 응결법에 의한 과립은 슬러리의 구조를 거의 본래 구조 그대로 보존할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 슬러리의 구성과 구조가 바로 과립의 구성과 구조로 연결된다. 이러한 장점은 결합체의 조성과 첨가량에 제한이 거의 없을 뿐만 아니라 과립 내에 포함되는 분말의 밀도를 조정하여 압축비(몰드를 채운 과립의 높이: 성형 후의 높이 비)를 자유롭게 조정하는 것이 가능하다. 자유로운 과립의 압축비는 과립의 점진적인 충전을 가능케 하여 2단계의 목표인 알루미나 돔 제조과정에서 몰드채움을 성공적으로 수행할 수 있게 할 것으로 예상된다.

시너지 재료 개발의 진전 상황을 반영하고 액상응결 과립의 장점을 최대한 살리기 위하여, 본 연구에서는 알루미나의 조직제어를 통한 반응소결 알루미나의 특성 극대화를 추진하고자 한다. 시너지 재료에서 활용되고 있는 종자입자를 이용한 조직제어에서 초저밀도 액상응결 과립을 사용할 경우 판상인 종자입자의 이차원적 배열을 용이하게 얻을 수 있기 때문에 본 공정의 장점을 최대한 살린 조직제어 알루미나의 가장 경제적이고 대량생산이 가능한 제조공정을 부가적으로 개발하고자 한다. 또한, 2단계 연구의 과립형성 및 성형기술은 나노분말의 성형에도 직접적으로 적용이 가능할 것으로 예상된다. 균일한 나노분말의 성형체를 얻는데 가장 큰 장애요인은 높은 응집체 강도, 입자 및 몰드벽 간의 마찰, 그리고 나노분말 사이에 형성된 미세 모세관과 분말표면의 화학적 특성에 따른 모세관 응축이라고 할 수 있다. 지금까지 이러한 문제점을 극복한 예는 GPa 대의 초고압에서 가압성형한 것이 대부분이다. 그러나, 액상응결법에 의한 과립 형성과 성형체 제조공정은 탈지가 상당히 까다로워지는 단점은 있지만, 상기한 문제점을 대부분 해결할 수 있는 우수한 공정이다.(CUP) 따라서, 본 연구는 대형 복잡형상의 알루미나 반도체 공정 치구의 제조는 물론 시너지 재료와 나노 복합재료의 특성을 살리면서 이를 경제적으로 제조할 수 있는 가장 이상적인 제조공정 전략을 제시할 것으로 확신한다.

1. 연구개발의 경제·사회·기술적 중요성

가. 기술적 측면

(1) 기존 제조공정의 경제성 문제

현재 가장 많이 사용되고 있는 제조공정은 니장성형(slip casting)이나 정수압성형

(cold isostatic pressing) 방법으로 성형체를 제조한 다음 일차소결(bisque firing)을 통해 핸들링 및 가공강도를 얻고 이를 다이아몬드 공구로 가공하게 된다. 가공된 일차소결체는 다시 소결을 거친 후 다이아몬드 가공을 통해 최종 형상의 부품이 된다. 니장성형을 사용하는 경우 부품 두께의 제한이 심한 반면, 정수압성형체는 과도한 일차가공을 필요로 한다. 이러한 제조공정은 불가피하게 M. Savitz가 지적한 대로 부품가격을 상승시키고, 공정의 재현성을 저하시키며, 부품 제원의 제한요소로 작용하며, 부품개발기간을 지연시키는 요인으로 작용한다. 이를 극복하기 위하여 복잡형상 부품의 대량생산이 가능하고 공정 재현성이 우수한 실형상성형(near-net-shape forming)기술의 개발이 필요하다.

(2) 대형 복잡형상 부품 제조에서의 실형상 성형기술의 한계

구조 세라믹스 분야에서 복잡형상 부품의 경제적인 제조를 위하여 개발한 기술이 바로 분말사출성형 (powder injection molding)과 젤 캐스팅(gel casting)으로 대표되는 실형상성형기술이다. 분말사출성형기술은 사도(thread guide)에 많이 사용되어 온 기술로서 터보차저 로타휠과 같이 비교적 크기가 작고 형상이 복잡한 부품의 대량생산에 성공적으로 적용된 기술이다. 그러나, 삼차원적으로 복잡한 형상을 가지고 크기가 큰 대형 부품의 경우 사출성형의 적용 사례는 전무하다. 이것은 초기 장비 투자비와 금형비가 높고 몰드 유동이 복잡해지는 점과 열가소성 수지를 결합제로 사용하는데 그 원인이 있다. 막대한 초기 투자비를 감안하더라도 결합제로 사용되는 열가소성 수지는 열간변형(thermal distortion)과 균열(crack) 등의 탈지결함 문제와 대형 성형체의 소결간 강도유지 문제를 해결하여야 한다. 반면, 젤 캐스팅은 초기 투자비가 적은 장점을 가지고 있기 때문에 실형상 성형기술로서 활용 가능성이 매우 높다. DOE 지원 하에 ASCC와 ORNL이 상업적 응용을 위하여 많은 노력을 기울이고 있는 젤 캐스팅은 단량체 용액에 분말을 분산시킨 슬러리를 몰드 캐스팅하고 단량체를 젤화(gellation)시켜 성형 강도가 발현되면 탈형에 이어 건조·탈지·소결하는 제조공정이다. 현재 젤 캐스팅에서 해결하여야 할 가장 시급한 과제는 탈형(mold release)이라고 할 수 있으며, 2~4%에 이르는 건조 수축율도 대형 세라믹스 부품의 성형에 큰 장애요인으로 작용한다. 따라서, 대형 세라믹스 부품을 실형상으로 성형하기 위해서는 건조 및 탈지시 수축을 제거하여 불균일한 입자충전이나 온도분포에 의하여 발생할 수 있는 변형 및 균열을 방지할 수 있어야 하고, 소결공정에서 일어나는 불균일 소결수축이나 온도분포에 의한 결함발생을 방지하기 위하

여 성형체의 강도가 충분하여야 하며 소결 수축율이 거의 없거나 작아야 한다.

(3) 분말 열경화 몰딩에 의한 고강도 성형체의 무수축 성형

열경화 몰딩(thermoset molding)은 열경화성 수지를 사용하여 부품을 생산할 때 사용하는 제조기술로서 트랜스퍼 몰딩(transfer molding)과 컴프레션 몰딩(compression molding)의 두 가지로 나눌 수 있다. 트랜스퍼 몰딩은 혼합물의 유동성을 필요로 한다는 점에서 분말사출성형과 유사하고 컴프레션 몰딩은 가소성 변형을 활용한다는 점에서 가압성형과 유사하다. 분말 열경화 몰딩은 상기한 분말사출성형이나 젤 캐스팅과 마찬가지로 실형상 성형기술이지만, 경화과정 및 탈지과정에서 부피 수축을 거의 없앨 수 있고 성형강도가 매우 높다는 점이 크게 다르다. 열경화 몰딩의 열경화성 수지는 부품 전체에 걸쳐 삼차원적 네트워크를 이루어 매우 높은 강도를 발현하며, 마찬가지로 삼차원적 연속구조를 가지는 열가소성 수지를 일차적으로 모세관 유동으로 제거함으로써 열경화성 수지의 열분해 과정에서 발생하는 기체를 탈지결함없이 제거할 수 있다.

(4) 반응소결에 의한 무수축 또는 저수축 소결

탈지 후의 성형강도가 높다하더라도 성형체는 고상 또는 액상 소결에 의한 치밀화 과정에서 약 15~23%에 달하는 소결 수축을 가지는 것이 보통이다. 이 때 성형체의 입자충전 미세구조가 불균일하면 불균일 소결수축이 발생하고 이에 따라 국부적으로 응력이 발생한다. 이와 같은 응력은 소결체의 변형이나 균열 발생의 직접적인 원인이 되며 소결 중 강도가 낮으면 부품의 파괴로 이어진다. 특히, 대형이거나 복잡형상의 세라믹스 부품에서는 분말입자의 불균일 충전 가능성이 훨씬 높기 때문에 소결 수축율이 없거나 낮은 반응소결을 사용하는 것이 바람직하다. 용융 규소를 탄화규소/탄소 성형체에 침투시켜 규소와 탄소를 반응시키는 반응소결 탄화규소(RBSC)는 소결수축율이 거의 없는 상태로 부품을 제조할 수 있으며, 알루미늄/알루미늄 성형체를 저온 산화시킨 다음 후속 고온소결에 의하여 치밀화하는 반응소결 알루미늄(RBAO)는 매우 낮은 소결수축율을 가진다.

(5) 열경화 몰딩 결합제 시스템의 다양한 응용성

상기한 열경화 몰딩본 과제에서 제안하는 분말 열경화 몰딩에 사용되는 결합제

시스템의 원리는 MLCC나 LTCC와 같은 다층 복합체의 회로 구성을 위한 전도성 페이스트에 응용이 가능할 것으로 여겨진다. 즉, 스크린 인쇄에 의한 후막 회로가 정밀도를 유지하기 위해서는 적층공정에서 형상과 선폭을 유지하는 것이 필요하다. 스크린 인쇄된 후막을 경화처리한 다음 적층을 한다면 가소성을 가지고 있는 기관 재료만이 적층유동을 일으키므로 회로의 정밀도를 유지하면서도 층수가 많은 적층체를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 즉, 적층체의 구성층 두께가 감소하고 회로 선폭 및 정밀도가 중요해질수록 열경화 몰딩에 적용되는 결합제 시스템의 응용이 기대된다. 이러한 접근법은 반도체의 광식각(photolithography) 공정과 유사하지만 양각을 열경화(thermal curing)에 의하여 형성한다는 점에서 상이하다. 또한 나노분말의 성형에서 건식성형은 극심한 입자간 마찰력과 모세관 응축과 같은 표면현상에 의하여 균일한 입자충전구조를 얻는 것이 어려우며, 습식공정에서는 건조속도가 극단적으로 느리고 불균일 입자충전에 의한 모세관력차가 극심하기 때문에 결합 없는 성형체를 얻는 것이 매우 어렵다. 이를 극복할 수 있는 것이 본 과제에서 제안하는 열경화 몰딩용 결합제 시스템이라 여겨진다. 즉, 충분한 성형강도를 유지한 다음 모세관 유동이나 용매추출법을 사용함으로써 변형이나 균열을 억제할 수 있으리라 기대된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 열경화 몰딩과 반응소결의 접목에 의하여 대형 복잡형상 세라믹스 부품을 제조할 경우 막대한 가공비를 현격히 줄일 수 있을 뿐만 아니라 생산수율의 증가도 이룰 수 있어 크기가 대형이거나 형상이 복잡한 세라믹스 부품을 경제적으로 실형상 제조할 수 있다. 또한, 열경화 몰딩용 결합제 시스템의 원리는 초미세 분말의 성형이나 초정밀 적층체의 제조공정에도 활용하여 새로운 개념의 공정으로 발전시킬 수 있을 것으로 기대된다.

나. 경제.산업적 측면

(1) 기간산업용 부품의 경제적 생산

본 과제의 목표제품인 반도체 공정용 탄화규소계 보트(웨이퍼 캐리어)나 알루미늄의 실형상 제조기술을 확보하게 되면 관련제품들인 열처리용 반응관, 더미 웨이퍼, 열차단 배플(baffle), 제철 제강산업의 열처리용 방열관, 자동차 산업의 내열내마모 부품, 기계소재산업의 미케니칼 쉘, 노즐, 절삭공구, 베어링 등을 경제적으로 제

조하는 것이 가능해진다.

(2) 반도체 제조공정의 변화

J. Tomanovich는 반도체 공정 치구가 quartz에서 탄화규소로 급격히 변화할 것임을 예측하고 있으며, 특히 웨이퍼의 크기가 8인치에서 12인치로 증가할 것이 확실시되고 제조방식이 batch식에서 lay-up식으로 전환되면, 반도체 공정에 사용되는 대부분의 부품이 12인치에서 35인치에 이르는 매우 큰 크기로 변화할 것으로 예상된다. 따라서, 대형 반도체용 치구의 수요증가와 함께 치구의 설계 및 소재 변화가 클 것으로 예상되기 때문에 경제적인 제조만 이루어지면 한국 제조업체의 시장진입 여건이 개선될 것으로 예상된다.

(3) 구조 세라믹스 부품의 가격구조

구조 세라믹스 부품의 가격구조를 살펴보면, 동일한 탄화규소 소재일지라도 1000원/kg 정도인 미케니칼 쉘에서 1,000,000원/kg 정도인 열처리용 방열관, 2,000,000원/kg 정도인 웨이퍼 캐리어 보트에 이르기까지 큰 차이를 보인다. 이는 부품의 크기가 증가하고 형상이 복잡해질수록 구조 세라믹스 부품의 가격이 급격히 증가함을 의미한다. 따라서, 구조 세라믹스의 제조기반이 취약한 국내실정을 감안할 때 실형상 제조기술을 바탕으로 한 niche market 공략이 구조 세라믹스 부품 산업 육성의 지름길이 될 것으로 보인다.

(4) 구조 세라믹스의 미래수요

1997년 Kyoto 기후환경협약으로 지구온난화와 온실가스 문제가 심각한 현안으로 떠오를 것으로 예상된다. 모든 수송기기, 발전설비, 산업 전반에 걸쳐 에너지 절감과 연비 향상이 절실한 과제로 등장하게 되었으며, 이는 내열·내마모·내부식성 구조 세라믹스의 수요증가에 의한 시장확대를 예측케하고 있다. 따라서, 세라믹스 부품 상용화의 걸림돌인 지속적인 생산을 통한 기술력 향상을 감안하여 구조 세라믹스 부품 제조기반을 확대해 나갈 필요가 있다.

(5) 미래 공정 수요

적층 세라믹스의 공정재현성과 부품 신뢰도에 가장 큰 영향을 미치는 적층공정을

없애거나 적층공정에서 선택적인 적층유동을 유도할 경우 본 과제에서 제안하는 결합제 시스템의 활용이 하나의 해결책을 제공할 것으로 예상된다. 본 과제의 결합제 기술이 분말공정의 한계를 확장하고 이에 따른 새로운 공정개념의 도입이 가능하리라 기대된다. 본 과제의 실험상 제조기술을 바탕으로 대형 복잡형상 세라믹스 부품의 경제적인 생산이 이루어지면, 국내기간산업의 핵심부품 국산화는 물론 고부가가치 소재부품산업의 육성이 가능할 것으로 예상된다.

다. 사회·문화적 측면

환경오염과 지구온난화 문제가 심각해짐에 따라 내열·내마모·내부식성이 우수한 구조 세라믹스 부품은 에너지 생산단계에서부터 폐열 회수단계까지 거의 모든 산업분야에서 더 많은 응용이 기대된다. 즉, 구조 세라믹스의 채용에 의하여 연소 온도와 연비의 효율을 증대시키고 배기가스의 배출을 감소시킬 수 있기 때문에 구조 세라믹스 부품의 경제적인 제조는 전 산업 분야에 걸친 세라믹스 부품의 적용을 확대시켜 환경문제의 해결에 공헌할 것으로 예상된다.

제 2 절 연구결과의 활용계획 및 활용가능성

1. 산업화 기술로의 활용계획 및 가능성

- ▶ 열경화 몰딩기술: 세라믹 열처리용 세가 제조에 활용가능
고체 전해질 연료전지용 음극판 제조에 활용가능
- ▶ 액상응결과립 제조기술:
방탄용 대형 세라믹 판재의 저압 성형에 활용가능
- ▶ 무편석 원심성형기술:
반도체용 탄화규소 반응관 및 알루미늄 튜브 제조에 활용가능
- ▶ 무가공반응소결기술:
반응소결 탄화규소 발열체, CVD용 배플 제조에 활용가능

2. 타 분야 기술발전에 기여

- ▶ 본 연구결과들은 나노재료의 성형밀도를 획기적으로 개선시킬 수 있어 나노소재의 성형-소결에 핵심기술로서의 활용성이 클 것임.

3. 향후 연구의 기반기술

- ▶ 1단계에서 이루어진 연구는 성형 및 반응소결의 독창적이고 핵심적인 기술에 해당하므로 반응소결 알루미늄계에서도 적용할 수 있는 2단계 연구의 기반기술 역할을 함
- ▶ 국내 세라믹 재료의 성형에 관한 중심 기술로서 국제 경쟁력 향상에 기여함

4. 미래 연구 응용 가능성

본 연구실은 국내 세라믹스 실형상 제조기술의 선두그룹으로서 그 위치를 수행하기 위하여 1995년 이래 나노 세라믹스 실형상 제조를 위한 미래공정 수요에 대비해 오고 있다. 본 연구팀은 평균입경 약 20-30 nm인 TiO_2 와 Al_2O_3 나노분말을 사용하여 약 62-65%의 성형밀도를 가지는 성형체 제조에 성공하였다. 미국 NIST 연구팀은 액체질소를 사용하여 hydrodynamic lubrication을 유도함으로써 나노입자간 마찰력을 저하시키고 약 1.5 GPa 이상의 고압을 가하여 성형체를 얻었지만, 본 연구팀은 boundary lubrication을 사용하여 입자간 마찰을 줄임은 물론 capillary condensation을 억제함으로써 성형압 200 MPa 정도에서 성형할 수 있는 기술을 개발하였다. 이와 같은 성형기술을 바탕으로 실형상 제조를 위하여 초소성 치밀화를 시도하여 TiO_2 의 경우 약 580°C에서 치밀한 소결체를 얻는데 성공한 바 있다. 이러한 나노분말의 저압성형과 초소성 소결의 결합은 나노 세라믹스 부품의 실형상 제조를 가능케 할 수 있는 하나의 방법을 제시한다고 여겨진다.

또한, 나노분말은 기존의 난공정기술에서도 하나의 새로운 지평을 열 것으로 기대된다. 본 연구실에서는 입자크기에 비하여 표면개질층의 크기가 매우 큰 나노입자의 특성을 이용하여 마이크로/나노 복합체의 응집겔화(coagulation gellation)공정을 개발하였다. 이미 상용화에 착수한 MMC(metal matrix composite)에 필요한 세라믹 섬유상 프리폼을 경제적으로 실형상 제조할 수 있는 이 기술에 의하여 기공율 약 85-95%의 프리폼 제조에 성공하였으며 KIST의 squeeze casting팀에 의하여 Al을 침

투시켜 치밀한 미세구조를 얻는데 성공하였다. 이 공정 기술은 특정 물질계에 국한되지 않고 대부분의 물질계에 적용이 가능한 일반적인 기술이라는 점이 더욱 중요하다. 이상에서 요약한 것처럼 본 연구팀은 M. Savitz가 지적한 바와 같이 세라믹스 실형상 제조기술이 세라믹스 부품, 특히 구조 세라믹스 부품의 상용화를 앞당기는 초석이라 판단하고 열악한 국내 환경에서도 실형상 제조를 통한 기존공정의 경제성 및 신뢰성 문제의 개선은 물론 미래공정의 수요에 대비하고 있다.

여 백

제 7 장 참고 문헌

1. F.F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [1] 3-15 (1989).
2. R.M. German and K.F. Hens, "Key Issues in Powder Injection Molding," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 [8] 1294-302 (1991).
3. M.J. Edirisinghe, "Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 [5] 824-28 (1991).
4. A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney, and P.A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [3] 612-28 (1991).
5. F.M. Tiller and C. Tsai, "Theory of Filtration of Ceramics: I. Slip Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [12] 882-87 (1986).
6. T.J. Fennelly and J.S. Reed, "Mechanics of Pressure Slip Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [5] 264-68 (1972).
7. R.R. Rowlands, "A Reviews of the Slip Casting Process," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 45 [1] 16-19 (1966).
8. P. E. Rempes, B.C. Weber, and M. A. Schwartz, "Slip Casting of Metals, Ceramics, and Cements," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 37 [7] 334-38 (1958).
9. G. R. Sawyer and T. F. Page, "Microstructural Characterization of "REFEL" (reaction-bonded) Silicon Carbides," *J. Mater. Sci.*, 13 885-904 (1978).
10. J.A. Tomanovich, "LPCVD components Trends towards SiC," *Solid State Technology*, June 131-45 (1997).
11. L. Hozer, J.R. Lee, and Y.M. Chiang, "Reaction Infiltrated Net Shape SiC Composite," *Mater. Sci. Eng. A*, 195 131-43 (1995).
12. S. Wu, D. Holtz, and N. Claussen, "Mechanism and Kinetics of Reaction-bonded Aluminum Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [4] 970-80 (1993).
13. R.P. Messner and Y.M. Chiang, "Liquid-Phase Reaction-Bonded of Silicon Carbide Using Alloyed Silicon-Molybdenum Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73

- [5] 1193-200 (1990).
14. C. B. Lim, T. Yano and T. Iseki, "Microstructure and Mechanical Properties of RB-SiC/MoSi₂ Composite," *J. Mater. Sci.*, 24 4144-51 (1989).
 15. E. Fitzer and R. Gadow, In Proc. 4th Int. Carbon Conf., ed. Baden-Baden, F. R. G. 30, 64-67, 1986
 16. T. J. Whalen and A. T. Anderson, *J. Am. Ceram.Soc.*, 58, 396 (1975)
 17. J. Kriegesmann, "Technische Keramische Werkstoffe, 4th Suppl., 1991 Edited by J. Kriegesmann , Koln Deutscher Wirtschaftsdienst
 18. K. Persels, Jong-Ren Lee, and Yet-Min Chiang, "Microstructure development in furfuryl resin-derived microporous glassy carbons", *J. Mat. Res.*, 11(9) 2338, 1996
 19. W. Bucker, Doktor-ingenieur genchmigte dissertation, University of Aachen, 1972
 20. M. Singh, "Affordable Fabrication and Properties of Silicon Carbide-Based Ceramics", Processing and Fabrication of Advanced Materials VI, Edited by K. A. Khor, T. S. Srivastan and J. J. Moore, The Institue of Materials 1998
 21. M. Singh, "High Temperature Flexural Strength and Creep Behavior of Reaction-Formed Silicon Carbide Ceramics", *Ceram. Sci. Eng. Proc.*, 16, 4 113-120 (1995)
 22. Yet-Ming Chiang, R. P. Messner and C. D. Terwillinger, "Reacton-formed Silicon Carbide", *Mat. Sci. Eng.*, A144 63-74 (1991).
 23. R. M. German, Particle Packing Characteristics, pp. 181-217, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 1989.
 24. E. Beylier, R.L. Pober and M.J. Cima, "Centrifugal Casting of Ceramic Components," pp. 529-36, in *Ceramic Powder Science III*, Ceramic Trans. vol.12 ed by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., OH 1990.



25. P. K. Bachmann, P. Geittner, E. Krafczyk, H. Lydtin, and G. Romanowski, "Shape Forming of Synthetic Silica Tubes by Layerwise Centrifugal Particle Deposition," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 [10] 1826-31 (1989).
26. T.A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis," Academic Press, NY. 1996.
27. L. Bergstrom, C.H. Schilling and I.A.Aksay, "Consolidation Behavior of Flocculated Alumina Suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [12] 3305-14 (1992).
28. K.T. Miller, R.M. Melant, and C.F. Zukoski, "Comparison of the Compressive Yield Response of Aggregated Suspensions: Pressure, Filtration, Centrifugation, and Osmotic Consolidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [10] 2545-56 (1996).
29. O. Lyckfeldt, R.Pompe, and E.Liden, "Non-Aqueous, Centrifugal Casting of Silicon Nitride, pp. 329-34, in *Ceramic Powder Science IV*, Ceramic Trans. vol. 22, ed by S. Hirano, G.L. Messing, and H. Hausner, Am. Ceram. Soc. OH, 1991.
30. J. C. Chang, B.V. Velamakanni, F.F. Lange, and D.S. Pearson, "Centrifugal Consolidation of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composite Slurries vs. Interparticle Potentials: Particle Packing and Mass Segregation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [9] 2201-04 (1991).
31. G.A. Steinlage, R.K. Roeder, K.P. Trumble, and K.J. Bowman, "Centrifugal Slip Casting of Components," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 75 [5] 92-94 (1996).
32. J. Funk and D. Dinger, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 [10] 66-69 (1994).
33. S. Studart, W. Zhong, R. Pileggi, and V. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 77 [12] 60-66 (1998).
34. E. Holm, and M. Cima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [2] 303-05 (1989).
35. F. Lange, *J. Mater. Res.* 2 [1] 59-65 (1987)
36. K.P. Constant, J.R. Lee, and Y.M. Chiang, *J. Mater. Res.*, 11 [9] 2338-45 (1996)

37. W. Bucker, *J. Non-Crystalline Solids*, **12** 115-28 (1973).
38. B.V. Velamakanni, and F.F. Lange, "Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distribution during Pressure Filtration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [1] 166-72 (1991).
39. M.D. Sacks, H.W. Lee, and O.E. Rojas, "Suspension Processing of Al₂O₃/SiC Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [5] 370-79 (1988).
40. D.I. Lee, "Packing of Spheres and its Effect on the Viscosity of Suspensions," *J. Paint Tech.* **42** 579-87 (1970).
41. C.C. Furnas, "Grading Aggregates I -Mathematical Relations for Beds of Broken Solids of Maxmum Density," *Ind. Eng. Chem.*, **23** 1052-58 (1931).
42. A.E.R. Westman and H.R. Hugill, "The Packing of Particles," Elsevier Sci., Amsterdam, Netherlands, 1987.
43. A.R. Dexter and D.W. Tanner, "Packing Density of Ternary Mixtures of Spheres," *Nature Phys. Sci.* **230** 177-179 (1971).
44. S. S. Shinozaki, J. E. Noakes and H. Sato, "Recrystallization and Phase Transformation in Reaction-Sintered SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [5-6] 237-42 (1978).
45. R. Pampuch, E. Walasek and J. Bialoskorski, "Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperatures," *Ceramics International*, **12** 99-106 (1986).
46. R. Pampuch, J. Bialoskorski and E. Walasek, "Mechanism of Reactions in the Si₁+C_f System and the Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Silicon Carbide," *Ceramics International*, **13** 63-68 (1987).
47. J. J. Whalen and A. J. Anderson, "Wetting of SiC, Si₃N₄, and Carbon by Si and Binary Si Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [9-10] 396-99 (1975).
48. K. S. Seo, S. W. Park and H. S. Song, "β-SiC Formation Mechanisms in Si Melt-C-SiC System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [6] 655-61 (1999).

49. P. A. Lessing, A. W. Erickson and D. C. Kunerth, "Thermal Cycling of Siliconized-SiC at High Temperatures," *J. Mater. Sci.*, **36** 1389-94 (2001).
50. F.V. Shaw, "Spray Drying: A Traditional Process for Advanced Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** [9] 1484-89 (1990).
51. T. J. Moore, "Feasibility Study of the Welding of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [6] C151-53 (1985).
52. C. H. Bates, M. R. Foley, G. A. Rossi, G. J. Sundberg and F. J. Wu, "Joining of Non-oxide Ceramics for High-Temperature Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** [3] 350-56 (1990).
53. S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima, "Bonding Mechanism between Silicon Carbide and Thin Foils of Reactive Metals," *J. Mater. Sci.*, **20** 3976-82 (1985).
54. P. Colombo, V. Sglavo, E. Pippel and J. Woltersdorf, "Joining of Reaction-Bonded Silicon Carbide Using a Preceramic Polymer," *J. Mater. Sci.*, **33** 2405-12 (1998).
55. E. Pippel, J. Woltersdorf, P. Colombo and A. Donato, "Structure and Composition of Interlayers in Joints Between SiC Bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** [10] 1259-65 (1997).
56. J. Zheng, O. Unal and M. Akinc, "Green State Joining of SiC Using Polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1687-92 (2000).
57. J. Zheng and M. Akinc, "Green State Joining of SiC without Applied Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [11] 2479-83 (2001).
58. S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido, Y. Hasegawa and T. Matsuzawa, "Joining of SiC to SiC Using Polyborosiloxane," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** [2] 253 (1981).
59. C. H. Henager, Jr. and R. H. Jones, *Ceramic Joining*, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 117-26, 1997.

60. B. H. Rabin and G. A. Moore, "Joining of SiC-Based Ceramics by Reaction Bonding Methods," *J. Mater. Synth. Proc.*, **1** [3] 195-201 (1993).
61. B. H. Rabin, "Joining of Fiber-Reinforced SiC Composites by in situ Reaction Methods," *Mater. Sci. Eng.*, **A130** L1-5 (1990).
62. B. H. Rabin and G. A. Moore, "Reaction Processing and Properties of SiC-to-SiC Joints," *Mater. Res. Soc. Proc.*, **314** 197-203 (1993).
63. B. H. Rabin, "Modified Tape Casting Method for Ceramic Joining Application to Joining of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [9] 2757-59 (1990).
65. M. Singh, "Microstructure and Mechanical Properties of Reaction-Formed Joints in Reaction-Bonded Silicon Carbide Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **33** 5781-87 (1998).
66. M. Singh, "A Reaction Forming Method for Joining of Silicon Carbide-based Ceramics," *Scr. Mater.*, **37** [8] 1151-54 (1997).
67. M. Singh, "Joining of Sintered Silicon Carbide Ceramics for High-Temperature Applications," *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** [6] 459-61 (1998).
68. M. Singh, S. C. Farmer and J. D. Kiser, "Joining of Silicon Carbide-Based Ceramics by Reaction Forming Approach," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18** [3] 161-66 (1997).

특정연구개발사업 연구결과 활용계획서

사업명	중사업명	국가지정연구실 사업		
	세부사업명	-		
과제명	열경화물딩과 반응소결을 이용한 세라믹스 실험상 제조기술 개발			
연구기관	한국과학기술연구원	연구책임자	이 해 원	
총연구기간	2000년 6월 14일 ~ 2002년 6월 13일 (24개월)			
총 연구비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합계	
	676,869	0	676,869	
기술분야	구조용재료기술			
참여기업	-			
공동연구기관	-			
위탁연구기관	-			
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)	1. 기업화 ()	2. 기술이전(√)	3. 후속연구 추진()	4. 타사업에 활용()
	5. 선행 및 기초연구()	6. 기타목적활용 (교육,연구)()	7. 활용중단 (미활용)()	8. 기타()
<p>특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항 에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.</p> <p>첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부. 2. 기술요약서 1부</p> <p style="text-align: right;">2002년 10월 14일</p> <p style="text-align: right;">연구책임자 : 이 해 원 </p> <p style="text-align: right;">연구기관장 : 박 호 군 </p> <p>과학기술부장관 귀하</p>				

여 백

[첨부1]

연구결과 활용계획서

1. 연구목표 및 내용

연구개발의 목적

본 연구에서는 열경화 몰딩공정과 반응소결공정을 이용한 대형 복잡형상 세라믹스 부품의 경제적 실형상 제조기술 개발을 목적으로 한다. 최종적으로 반도체 공정용 반응소결 탄화규소 웨이퍼 캐리어를 제작하고 이에 필요한 실형상 성형, 반응 접합, 반응 소결 등 웨이퍼 캐리어 제작에 필요한 전공정의 개발과 이에 필요한 핵심기술을 보유하도록 한다.

연구개발의 필요성

반도체 산업의 대량생산 및 고집적화에 따라 실리콘 웨이퍼의 크기는 대형화 하고 있으며 열처리 온도도 점차 높아지고 있다. 이로 인해 대형 웨이퍼의 열처리 공정에 필요한 치구의 소재 대체와 대형화 요구에 대응해야 할 필요가 있다. 따라서 고강도이며 고온 특성이 우수한 반응소결 탄화규소 재질의 치구 제작에 필요한 핵심기술 개발이 절실하다. 또한 이러한 형상이 복잡하고 그 크기가 큰 세라믹 부품제조의 경우 기술도입이 매우 어렵고, 제조에 필요한 장치비용 또한 막대하여 향후 대형 복잡형상 세라믹 부품 시장의 대외 의존도가 심화될 가능성이 높다. 본 연구는 경제성과 양산성을 고려한 원천기술을 보유함으로써 차세대 반도체 공정 치구 수요에 부응하는 핵심기술 및 시제품 개발 연구이다.

본 연구는 반도체 공정용 웨이퍼 캐리어 시제품 개발에 필요한 전공정의 핵심기술 개발 및 이를 이용한 시제품 개발을 내용으로 한다. 따라서 아래와 같은 핵심기술을 순차적으로 개발하고 종합적으로 조합하는 형태로 이루어 졌다.

연구개발 내용

○실형상 성형기술

각 공정단계에서 충분한 취급강도를 유지하기 위해 탄화규소 골격구조에 thermoset molding 기술을 결합하여 강도가 높고 가공성이 우수한 성형체를 제조한다. 다성분계 탄화규소 분말을 충전하고 반응소결을 최대화하는 조성을 선택

함으로써 잔류실리콘을 최소화 하도록 하며, 성형중 수축을 최소화 하여 실행상 성형을 달성한다. 이를 위하여 컴프레션 몰딩, 트랜스퍼 몰딩, 원심성형, 분말 과립화 등 다양한 성형 기법을 시도한다.

○반응 접합 기술

복잡형상의 반응소결체를 제조하기 위한 방법으로 반응접합기술을 개발한다. 모상의 강도에 필적하는 접합강도를 구현하며, 각 공정단계 즉 성형체, 탄화체, 소결체 등을 접합할수 있도록 하여 접합공정의 자유도를 최대한 확보하도록 한다.

○반응 소결기술

충전밀도가 높은 성형체의 반응소결에서 예상되는 불완전한 반응소결현상을 해결하도록 한다. 모양이 복잡하고 크기가 큰 반응소결체를 제조하는 경우 액상 실리콘을 외부로부터 균일하게 공급하는 기술을 개발한다.

2. 연구수행결과 현황

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

국명	특허제목	출원자	출원번호	출원년,월
한국 미국	다중입도 분포분말의 균일 원심성형체 제조 방법	이해원, 송휴섭 이종호, 김주선 신현익	01-47604	2001-08-08 미국(출원중)
한국	다중입도 분포분말로 부터 반응소결 탄화규소 제조용 균일 프리폼의 제조 방법	이해원, 송휴섭 이종호, 김주선 신현익	01-47605	2001-08-08
한국	액상응결법에 의한 분말 과립제조 및 성형방법	이해원, 김주선 이종호, 송휴섭 유장용, 이동석 허장원, 신현익	02-13003	2002-3-11 미국(출원중) 일본(출원중) 독일(출원중)
한국 미국	반응소결 탄화규소 부품제조공정의 용융규소 균일 공급방법	이해원, 김주선 이종호, 송휴섭 신현익	02-23774	2002-4-30 미국(출원중)

나. 프로그램 등록목록

해당사항 없음

다. 노하우 내역

해당사항 없음

라. 발생품 및 시작품 내역

4인치급 웨이퍼 캐리어 시작품 1기

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적

논문제목	저자	학술지명	제출 일	발행년 도 권호	발행기 관 (국명)	SCI 여부
1. 세라믹 실험상 제조기술	이해원	J.Adv.Mater. Res. Insti.	2000 7.	(2000) 10	경상대 (한국)	×
2. 세라믹 분말성형기술	이해원	Trends in Mater.	2000 5.	2000 1 [6]	재료정 보연구 센터 (한국)	×
3. Effects of Sintering Additives on Microstructure Developments in Silicon Oxynitride Ceramics	J. Kim I-W. Chen	Kor.J.Ceram.	2000. 2.	(2000) 6 [3]	한국세 라믹학 회 (한국)	×
4. Microstructure Development of In-situ Toughened α -SiAlON Ceramics	J. Kim A.Rosenflanz I-W. Chen	J.Am.Ceram. Soc	1999. 9.	(2000) 83 [7]	Am. Ceram. Soc. (미국)	○
5. 나노 Al_2O_3 분말의 건식가압성형	이해원 이종호,전형우 안재평,박종구 문 환	J.Kor.Ceram. Soc.	2000. 8.	(2000) 37 [11]	한국세 라믹학 회 (한국)	×

논문제목	저자	학술지명	제출 일	발행년 도 권호	발행기 관 (국명)	SCI 여부
6. 산화 티타늄 나노분말의 건식가압성형	이해원 임건자, 전형우 박종구, 이종호	J.Kor.Ceram. Soc.	2000. 8.	(2000) 37 [12]	한국세라믹학회 (한국)	×
7. 구조세라믹스의 분말성형공정	이해원 송휴섭, 김주선 신현익, 임건자 최인목, 문환운 복규, 전형우	세라미스트	2001 4	(2001) 4 [3]	한국세라믹학회 (한국)	×
8. R-Curve Behavior of In Situ Toughened α -SiAlON Ceramics	Zenotchkine R. Shuba J. Kim I-W. Chen	J.Am. Ceram. Soc	2000 7	(2001) 84 [4]	Am. Ceram. Soc. (미국)	○
9. Synthesis of α -SiAlON Seed Crystals	Zenotchkine R. Shuba J. Kim I-W. Chen	J.Am. Ceram. Soc	2001 1	(2001) 84 [4]	Am. Ceram. Soc. (미국)	○
10. 나노분말의 성형	이해원 김주선	재료마당	2001 9	(2001) 14 [7]	대한금속학회 (한국)	×
11. Etching for Microstructural Observation of Cemented Submicron-Sized Carbides	S.-W. Jung J. Kim S.-J.L. Kang	J.Am.Ceram. Soc	2000 9	(2001) 84 [4]	A m . Ceram. Soc. (미국)	○
12. Near-Net-Shaped Reaction- Bonded SiC by Continuous Process	H.-W. Lee H. Song H.-W. Jun J. Ha Y. Choi	Ceramic Tansactions	2000 11	(2001) 112	Am. Ceram. Soc. (미국)	×

논문제목	저자	학술지명	제출 일	발행년 도 권호	발행기 관 (국명)	SCI 여부
13. Control of Interface Migration in Polycrystals in Chemical Inequilibrium	S.-J.L. Kang S.-Y. Koo Y.-W. Rhee J. Kim	Ceramic Transactions	2000 11	(2001) 112	Am. Ceram. Soc. (미국)	×
14. Fabrication of Near-Net- shaped Reaction-Bonded SiC Tubes by Powder Transfer Molding and Silicon Melt Infiltration	H.-W. Lee H. Song J. Kim H.-W. Jun J. Ha	J. Ceram. Proc. Res.	2001 5	(2002) 3 [1]	Int'l Org. Ceram. Proc. (한국)	○
15. Effect of Sintering Atmosphere on Grain Shape and Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide	C.-W. Jang J. Kim S.-J.L. Kang	J.Am. Ceram. Soc	2001 3	(2002) 85 [4]	Am. Ceram. Soc. (미국)	○
16. Suppression of Interface Migration and Improvement of Dielectric Properties in SrTiO ₃ - based Materials	J. Kim S.-Y. Koo S.-J.L. Kang	Key Eng. Mater.	2000. 10	(2002) 214-215	Ceram. Soc. Jap. (일본)	○
17. Effects of Isothermal Annealing on Microstructure & Mechanical Properties of SiC Ceramics Hot-Pressed with Y ₂ O ₃ and Al ₂ O ₃ Additions	D.I. Cheong J. Kim, S.-J.L. Kang	J. Eu. Ceram. Soc	2001 7	(2002) 인쇄중	Eu. Ceram. Soc. (영국)	○
18. 나노 코팅 기술의 발전과제	김상우	세라미스트	2002 2	(2002) 인쇄중	한국세라믹학회 (한국)	×
19. Critical Aspects in Nanopowder Forming Process	H. Shin J.Y. Yoo J.H. Lee J. Kim H.W. Lee	New Nano-structured & Nanocomposite ceramics	2002 1	(2002) 인쇄중	JSPS (일본)	×

논문제목	저자	학술지명	제출 일	발행년 도 권호	발행기 관 (국명)	SCI 여부
20. Fabrication of Large RBSC Ceramic Components by Newly Developed Processes	H.W Lee H. Shin H.W Jun J. Kim H. Song	Materials Integration	2002 3	(2002) 인쇄중	(일본)	×

○ 학술회의 발표 실적

학술발표제목	발표자	발표장소 (국명)	일시
1. 전자용 분말기술의 기초와 개발현황	박종구 이해원	분말응용기술워크 샵, 분말야금학회 울산대 (한국)	2000. 8.18.-19.
2. 세라믹 실형상 기술	이해원	소재성형제조기 술 심포지움, 경상대 (한국)	2000. 11. 17
3. Etching for Microstructural Observation of Cemented Submicron-Sized Carbides	S.W. Jung J.-S. Kim S.-J.L. Kang	세라믹학회, 인하 대 (한국)	2001.4.
4. Etching for Microstructural Observation of Cemented Submicron-Sized Carbides	J. Kim S.W. Jung S.-J.L. Kang	미국요업학회 Indianapolis (미국)	2001.4.
5. Fabrication of Near-Net-Shaped Reaction-Bonded Silicon Carbide Tubes by Powder Transfer Molding and Silicon Melt Infiltration	H.-W. Lee H. Song J. Kim H.-W. Jun J. Ha	2001 Intl NCF Symp. 한양대 (한국)	2001. May 27-30
6. 나노분말의 분산 및 충전거동	이해원	267회 학연산 교류회, 과학재단 (한국)	2001. 5. 30.

학술발표제목	발표자	발표장소 (국명)	일시
7. 열경화 몰딩을 이용한 세라믹 분말의 실형상 성형	<u>이해원</u> 김주선 신현익	세라믹스 심포지움 표준과학연구원 (한국)	2001. 6. 29.
8. 세라믹 분말의 성형공정	<u>이해원</u>	연세대학교 (한국)	2001 11.16
9. 세라믹 분말성형: 밀리미터에서 나노미터까지	<u>송휴섭</u> <u>이해원</u>	한국세라믹학회 경주 (한국)	2001. 8. 25
10. 세라믹공정측면에서의 나노분말	<u>이해원</u>	분체공학워크샵 지질자원연구원 (한국)	2001. 8. 17-18
11. Improvement of Silicon Melt Infiltration for Reaction Bonded Silicon Carbide	<u>H. I. Shin</u> J. Kim J.H. Lee H. Song H. W. Lee	세라믹학회 KAIST (한국)	2001 10. 19-20
12. 나노복합체 개발	<u>송휴섭</u> <u>이해원</u>	NRL/CRC 연합 워크샵, 한양대 (한국)	2001. 10. 18.
13. 세라믹 분말의 성형	<u>이해원</u>	부산대학교 (한국)	2001. 10. 12.
14. 세라믹 분말의 성형	<u>이해원</u>	한서대학교 (한국)	2001. 11. 27.
15. 세라믹 나노분말의 분산과 성형	<u>이해원</u>	고려대학교 (한국)	2001 9.17
16. 나노분말의 합성 및 응용에 있어서의 문제점	<u>박종구</u>	고려대학교 (한국)	2001 10.8
17. Dispersion Behavior of Fumed Oxide Nano- particles	<u>H.-W. Lee</u>	KIST/KINKEN Joint seminar (한국)	2001. 8. 30.
18. Fabrication of Near-Net-Shaped Reaction- Bonded Silicon Carbide by Double-Walled Casting	<u>J. Kim</u> H.I. Shin J. H. Lee H.W. Lee	미국요업학회 St. Louis (미국)	2002 4.28.-5.1

학술발표제목	발표자	발표장소 (국명)	일시
19. Effect of Sintering Atmosphere on Grain Shape and Grain Growth in Liquid-Phase- Sintered Silicon Carbide	J. Kim C.W. Jang S.J.L. Kang	미국요업학회 St. Louis (미국)	2002 4.28.-5.1
20. Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ 첨가 탄화규소에서 미세조직과 기계적 물성에 미치는 열처리 효과	김주선 정동익 강석중	한국세라믹학회 시립대 (한국)	2002. 4. 19-20
21. 액상소결된 탄화규소에서 입자모양 및 입자 성장에 미치는 소결 분위기의 영향	김주선 장철우 강석중	한국세라믹학회 시립대 (한국)	2002. 4. 19-20
22. 반응소결 탄화규소에서 접합계면의 미세조직 제어	신현익 김주선 이종호 이해원	한국세라믹학회 시립대 (한국)	2002. 4. 19-20
23. 알루미나의 과립특성이 충전거동에 미치는 영향	김태완 김주선 이종호 이해원 현상훈	한국세라믹학회 시립대 (한국)	2002 4. 19-20
24. Critical Aspects in Nanopowder Forming Processes	<u>H.-W. Lee</u> J. Kim H. Shin	6th Seminar on Core University Program (일본)	2002 1. 13-15
25. Fabrication of Large Ceramic Component by Newly Developed Processes	<u>H.-W. Lee</u>	US-Japan Workshop (일본)	2002 3. 17-20

3. 연구성과

웨이퍼 캐리어 제조기술을 이전할 업체와 의견교환 중

4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

가. 당해연도 활용계획

본 연구에서 개발된 열경화 물당기술, 액상응결 과립 제조 기술, 무편식 원심성형기술, 무가공 반응소결 기술 등은 단독 혹은 조합된 형태로 벌크

형태의 세라믹스 제조에 광범위하게 응용될 수 있다. 예로 다공성 열처리 기판, 고체 전해질 연료전지용 기판, 방탄용 세라믹 대형 판재, 반응소결 탄화규소 발열체, CVD용 탄화규소 배플 제조 등에 바로 적용할 수 있다.

또한 최근 주목받고 있는 나노재료의 성형밀도를 획기적으로 개선시킬 수 있어 나노소재의 성형-소결에 핵심기술로서의 활용성이 클 것이다.

나. 활용방법

- ▶ 열경화 몰딩기술: 세라믹 열처리용 세가 제조에 활용

고체 전해질 연료전지용 음극판 제조에 활용

- ▶ 액상응결과립 제조기술:

방탄용 대형 세라믹 판재의 저압 성형에 활용

- ▶ 무편석 원심성형기술:

반도체용 탄화규소 반응관 및 알루미나 튜브 제조에 활용

- ▶ 무가공반응소결기술:

반응소결 탄화규소 발열체, CVD용 배플 제조에 활용

다. 차년도 이후 활용계획

1단계에서 이루어진 연구는 성형 및 반응소결의 독창적이고 핵심적인 기술에 해당하므로 반응소결 알루미나 계에서도 적용할 수 있는 2단계 연구의 기반기술 역할을 할 수 있다.

5. 기대효과

가. 기술적 측면

세라믹스 부품의 기계가공비는 전체 부품단가의 50%에 달하며 이를 극복하기 위하여 복잡형상 부품의 대량생산이 가능하고 공정 재현성이 우수한 실험상성형 (near-net- shape forming)기술의 개발이 필요하다. 개발된 기술은 열경화 몰딩 기술

을 적용하여 성형체의 기계적 강도가 우수하고 건조 수축이 작고 반응소결에 의하여 성형수축이 없는 특징을 가진다. 반도체 웨이퍼 캐리어 제조뿐만 아니라 다층 복합체의 회로구성을 위한 전도성 페이스트, 나노분말의 성형 등에 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

나. 경제·산업적 측면

본 과제의 목표제품인 반도체 공정용 탄화규소계 보트(웨이퍼 캐리어)나 알루미늄의 실형상 제조기술을 확보하게 되면 관련제품들인 열처리용 반응관, 더미 웨이퍼, 열차단 배플(baffle), 제철 제강산업의 열처리용 방열관, 자동차 산업의 내열내마모 부품, 기계소재산업의 미케니칼 쉘, 노즐, 절삭공구, 베어링 등을 경제적으로 제조하는 것이 가능해진다. 본 기술에 의한 세라믹 부품의 원가절감 효과는 기존의 공정에 비교하여 50% 이상에 이를 것으로 예상되며 이는 수익성 향상에 크게 기여할 뿐만 아니라 현재 세라믹 부품의 가격경쟁력 한계로 인해 진입이 어려웠던 새로운 시장의 진입이 가능하게 되어 막대한 매출증가 효과를 가져올 것으로 예상된다.

다. 사회·문화적 측면

환경오염과 지구온난화 문제가 심각해짐에 따라 내열·내마모·내부식성이 우수한 구조 세라믹스 부품은 에너지 생산단계에서부터 폐열 회수단계까지 거의 모든 산업분야에서 더 많은 응용이 기대된다. 즉, 구조 세라믹스의 채용에 의하여 연소 온도와 연비의 효율을 증대시키고 배기가스의 배출을 감소시킬 수 있기 때문에 구조 세라믹스 부품의 경제적인 제조는 전 산업 분야에 걸친 세라믹스 부품의 적용을 확대시켜 환경문제의 해결에 공헌할 것으로 예상된다.

6. 문제점 및 건의사항

해당사항 없음

[첨부2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

반도체 열처리용 탄화규소 웨이퍼 캐리어 제조기술

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	M1-0001-00-0039			
과제명	열경화물딩과 반응소결을 이용한 세라믹스 실험상제조기술개발			
사업명	국가지정연구실 사업			
세부사업명	-			
연구기관	한국과학기술연구원	기관유형	정부출연연구소	
참여기관(기업)	-			
총연구기간	2000년 6월 14일 - 2002년 6월 13일			
총연구비	정부(676,869)천원 민간(0)천원 합계(676,869)천원			
연구책임자 1	성명	이 해 원	주민번호	
	근무기관 부서	한국과학기술연구원 나노재료연구센터	E-mail	hwlee@kist.re.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	02-958-5523
연구책임자 2	성명		주민번호	
	근무기관 부서		E-mail	
	직위/직급		전화번호	
실무연락책임자	성명	김 주 선	소속/부서	나노재료연구센터
	직위/직급	선임연구원	E-mail	joosun@kist.re.kr
	전화번호	02-958-5528	FAX	02-958-5529
	주소	(136-791)서울시 성북구 하월곡동 39-1		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

실형상 성형기술

Thermoset molding 기술을 이용하여 강도가 높고 가공성이 우수한 성형체를 제조한다. 다성분계 탄화규소 분말을 충전하고 반응소결을 최대화하는 조성을 선택함으로써 잔류실리콘을 최소화 하도록 하며, 성형중 수축을 최소화 하여 실형상 성형을 달성한다.

반응 접합 기술

모상의 강도에 필적하는 접합강도를 구현하며, 각 공정단계 즉 성형체, 탄화체, 소결체 등을 접합할 수 있도록 하여 접합공정의 자유도를 최대한 확보

반응소결기술

모양이 복잡하고 크기가 큰 반응소결체를 제조하는 경우 액상 실리콘을 외부로부터 균일하게 공급하는 기술을 개발한다.

<기술적 특징>

실형상 성형 기술: 열경화 몰딩 공정 개발

- 액상용결과립 제조기술 개발: 다성분계 균일 혼합 과립 제조
- 과립 컴프레션 몰딩 공정개발: 다성분계 균일 성형미세조직 달성
- 과립 트랜스퍼 몰딩공정 개발: 편석 및 입자-수지분리 제거
- 무수축 성형공정 개발: 충전밀도향상, 균일혼합을 통한 수축을 제어

반응소결 접합 공정 개발

- 우수한 접합강도 달성: 350 MPa 이상

반응 소결 공정 개발

- 반응소결체의 물성향상: 소결 수축율~0%, 상온강도 최대 500MPa.

웨이퍼 캐리어 시제품 제조

- 복잡형상 대형기물 반응소결기술 개발

[용도 · 이용분야]

- (1) 복잡형상 대형 반응소결체의 제조
- (2) 나노입자의 성형체 제조
- (3) 실형상 성형/소결에 의한 무가공 세라믹스 제조

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개씩 선택(√호 표시)하여 주십시오)

	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적용시킴
	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
√	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

해당사항 없음